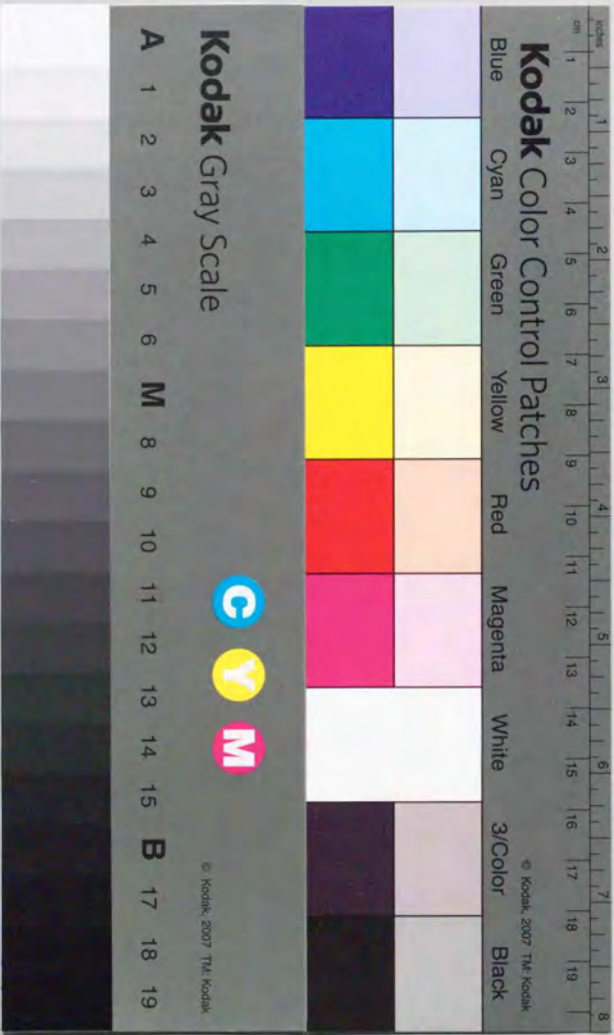


高温超伝導線のエネルギー損失機構
に関する研究

1996年

石井 英雄



①

高温超伝導線のエネルギー損失機構

に関する研究

1996年

石井 英雄

目次

第1章 序論	1
§ 1. 1 はじめに	1
§ 1. 2 本論文の目的および論文の構成	2
第2章 基礎知識	6
§ 2. 1 第2種超伝導体の混合状態とエネルギー損失機構	6
§ 2.1.1 第2種超伝導体の温度-磁場相図と磁束格子	6
§ 2.1.2 磁束フロー状態とエネルギー損失	9
§ 2.1.3 磁束のピン止めと臨界電流密度	10
§ 2.1.4 磁束系の多体性と集団的ピン止め	11
§ 2.1.5 臨界状態と交流損失	14
§ 2.1.6 磁束クリープ現象	16
§ 2. 2 高温超伝導体の混合状態とエネルギー損失の特徴	19
§ 2.2.1 異方性	19
§ 2.2.2 不可逆磁場と磁場-温度(H-T)相図	21
§ 2.2.3 巨大磁束クリープ(giant flux creep)	22
§ 2.2.4 電気抵抗転移のbroadening	22
§ 2.2.5 磁束系の熱力学的な相転移~磁束格子融解転移と 磁束ガラス液体転移	25
§ 2.2.6 磁束ピン止めに基づく解釈	31
§ 2. 3 多結晶高温超伝導体の性質と高温超伝導線材の現状	33
§ 2.3.1 結晶粒界での弱結合と臨界電流密度	33
§ 2.3.2 線材化プロセス	34
第3章 直流輸送特性に関する実験結果と議論	38
§ 3. 1 実験の諸元	38
§ 3.1.1 実験の概要	38
§ 3.1.2 実験に用いた試料	38
§ 3.1.3 測定装置と測定方法	47
§ 3. 2 YBCO単結晶薄膜	50
§ 3.2.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移	50
§ 3.2.2 電流-電圧特性	53
§ 3. 3 YBCO多結晶薄膜	66
§ 3.3.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移	66
§ 3.3.2 電流-電圧特性	66

§ 3. 4	YBCO 多結晶試料	73
§ 3.4.1	磁場中の電気抵抗超伝導転移	73
§ 3.4.2	電流-電圧特性	74
§ 3. 5	ビスマス系試料	79
§ 3.5.1	磁場中の電気抵抗超伝導転移	79
§ 3.5.2	電流-電圧特性	81
§ 3. 6	磁束ガラス-液体転移モデルに基づく解釈	84
§ 3.6.1	実験結果の定性的総括	84
§ 3.6.2	臨界指数	84
§ 3.6.3	これまでの研究との比較	86
§ 3.6.4	多結晶超伝導体の理論的取り扱い	88
§ 3.6.5	XYスピン系、ゲージグラスモデルの臨界指数	91
§ 3.6.6	臨界指数の変化する可能性	92
§ 3.6.7	次元性の影響	93
§ 3.6.8	まとめ	94
§ 3. 7	磁束ピン止めに基づくパーコレーション転移	96
§ 3.7.1	ランダムなピン止めの影響を受ける磁束系の2つの特徴的長さ	96
§ 3.7.2	ℓ_p の発散を伴うパーコレーション転移	97
§ 3.7.3	スケールパラメータの意味	102
§ 3.7.4	実験結果のフィッティング	103
§ 3. 8	温度-磁場相図	105
§ 3. 9	総括的議論	106
第4章 交流損失108		
§ 4. 1	臨界状態モデルに従う第2種超伝導体の交流特性と交流損失	108
§ 4.1.1	自己磁場損失	109
§ 4.1.2	外部磁場交流損失	112
§ 4. 2	実験方法	114
§ 4. 3	Bi-2223系銀シース線の交流特性と交流損失	116
§ 4.3.1	磁化法により評価した単芯Bi-2223系銀シース線の交流損失	117
§ 4.3.2	磁化法により評価した多芯線の交流損失	121
§ 4.3.3	通電法により評価した交流損失	124
§ 4.3.4	Bi-2223系銀シース線の交流損失のまとめ	127
§ 4. 4	YBCO多結晶薄膜の自己磁場損失とBi-2223系銀シース線との比較	128
§ 4.4.1	YBCO多結晶薄膜試料の諸元と測定方法	128
§ 4.4.2	自己磁場損失の測定結果とBi-2223系銀シース線との比較	128

§ 4.4.3	自己磁場損失に関するまとめ	133
§ 4. 5	YBCO多結晶試料の交流損失	134
§ 4.5.1	通電特性	134
§ 4.5.2	外部磁場損失	134
§ 4.5.3	自己磁場損失と外部磁場損失の比較	136
§ 4.5.4	他の試料との比較	138
§ 4.5.5	まとめ	140
§ 4. 6	電流-電圧特性を考慮した場合の交流損失と臨界電流を定義する一方法	141
§ 4.6.1	ベキ乗の電流-電圧特性をもつ非線形導体の取り扱い	142
§ 4.6.2	交流損失	144
§ 4.6.3	交流損失に基づいた臨界電流密度の評価方法	146
§ 4.6.4	中空高温超伝導体の交流損失測定結果の解析	147
§ 4.6.5	まとめ	151
§ 4. 7	結合損失について	152
第5章 実適用への展望153		
§ 5. 1	高温超伝導ケーブルの概要	153
§ 5.1.1	高温超伝導ケーブルの特徴とニーズ	153
§ 5.1.2	高温超伝導ケーブルの設計の考え方	156
§ 5. 2	高温超伝導線の直流・交流特性と実適用に向けた展望	161
§ 5.2.1	多層高温超伝導体の交流損失	161
§ 5.2.2	自己磁場損失低減の可能性について	163
§ 5. 3	総括と将来展望	167
第6章 終章169		
§ 6. 1	本研究の結論	169
§ 6. 2	今後の展望	170
謝辞.....171		
参考文献.....172		
発表論文リスト.....179		

第1章 序論

§ 1. 1 はじめに

高温超伝導の発見以来、その機構を解明することを目的とした物性研究ならびに理論研究、より高温で超伝導状態となる新材料の探索など、基礎科学的な研究はもとより、電力、エレクトロニクス、通信、輸送などの各分野で、超伝導の使用により従来技術では実現できない高性能の機器や新しいタイプの機器の実現を目指した応用研究も全世界で着実に進められている。

超伝導は現象論的には、臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度などの臨界値によって特徴づけられる。これらの諸量は、超伝導状態と常伝導状態、あるいは、異なる超伝導状態間の境界を与えるものであり、少なくとも従来型超伝導体では明確に定義されると考えられてきた。これはそれぞれの境界における異なる状態間の遷移が急峻であり、実質的に温度-磁場平面の特定の1点で生じるとみなし得るからである。しかし、高温超伝導体では事情が大きく異なることが分かってきた。一例として、磁場下で超伝導転移を観測すると、広い温度範囲にわたって抵抗が裾を引き、どこで超伝導状態になっているかが不明確である現象があげられる。これは、材料が不均一であるなどの原因によるのではなく本質的な性格であると理解されており、その根元は、コヒーレンス長が著しく短いこと、電気的な性質が異方的であること、超伝導状態への遷移が高い温度で起きること、そのため熱揺らぎの効果が著しいことであると考えられている。

実用上性能のよい超伝導線材とは損失を生じることなく大電流を通電できる線材ということであるが、高温超伝導体では、上述のように熱力学的には超伝導状態になっているにもかかわらず有限の電気抵抗が存在する状態が存在し、臨界電流という概念を大きく変更する必要があるように思われる。元来、臨界電流は、超伝導体中に侵入した磁束が欠陥や不純物などによってピン止めされて動けなくなることによって生じる派生的な量であるが、母体物質の超伝導が失われない限り、すなわち、上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ 以下である限りゼロにはならないものと考えられてきた。しかし、高温超伝導体では、 $H_{c2}(T)$ 以下で臨界電流がゼロである領域が幅広く存在し、より低温・低磁場で有限の臨界電流が存在すると考えられる領域との境界は不可逆磁場と呼ばれ、その存在が高温超伝導体の混合状態の最大の特徴である。この現象のメカニズムを解明することは臨界電流密度が高い性能のよい超伝導線材を開発する上で重要なことであり、実験・理論の両面から精力的な研究が行われているが、未だ統一された見解は得られていない。

混合状態の本質を探る研究は基本的に単結晶試料を用いてなされているが、セラミクスである高温超伝導材料を長く、かつ、フレキシブルな線材に加工するには、ある程度多結晶的な要素が入ってくることは避けられないと考えられる。一般に、結晶と結晶の界面では結晶内部よりも超伝導が弱くなり、試料全体で見ると結晶粒界が一種の欠陥となる。従来型超伝導体では結晶粒界が磁束ピン止めに寄与し、臨界電流を高めるのに有効であった。しかしながら、高温超伝導体では事情が異なり、結晶粒界の超伝導特性は、コヒーレンス長が短いこと、キャリア密度が低いこと等のために、結晶内部に比べて大きく低下しており、ピン止め点として働くよりも臨界電流を大きく低下させてしまうことが明らかとなってきた。結晶界面での通電性能の低下は弱結合（ウイークリンク）問題と呼ばれる。粒界の存在でどの程度臨界電流密度が低下してしまうかは、材料の種類や、特に異方性と関係した結晶粒の接合の幾何学的な配置によって大きく異なる。さまざま状況で、臨界電流密度の大きさの他に、電流を流したときの電圧の発生の仕方が単結晶的な試料と比べてどの様に異なるのかは明確になっていない。

ここまでの議論は基本的に直流電流に対する超伝導体の振る舞いに関するものであるが、電力などのパワー応用では交流電流通電や交流磁場に対する超伝導体の振る舞いが臨界電流密度とともに重要である。従来型超伝導体を含めて、超伝導を電気抵抗ゼロと見なせるのは高々直流通電の場合だけであり、交流電流の場合には実効的に電気抵抗が存在し損失が発生する。この損失は交流損失と呼ばれ、従来型超伝導体については広範な研究がなされており、現象論的な理論も存在する。そこで基礎となっているのは臨界電流密度であり、高温超伝導体のように臨界電流密度が明確に定義できない場合、交流特性やその理論的な取扱いがどうなるか新たな検討が必要である。

このような状況を踏まえて、本研究では将来実用化が期待される代表的な高温超伝導線を題材に、混合状態の性質や多結晶性の影響、交流特性について検討を行った。

§ 1. 2 本研究の目的および論文の構成

本研究は、現段階で臨界電流密度、可撓性、長尺化の観点から将来実用化が期待される高温超伝導線材である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜線や $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 銀シース線を含む数種類の試料について、混合状態のエネルギー損失機構について考察することを目的とするものである。

前節で述べたように、現在高温超伝導体の混合状態をめぐる最大の問題は不

可逆磁場の起源である。そこで、電流-電圧特性や磁場下の電気抵抗転移の詳細な測定によって、不可逆磁場近傍の性質を考察するとともに、多結晶的な線材試料と単結晶的な試料の振る舞いを比較した。不可逆磁場の起源については、第2章で詳細に述べるように、大きく分けて二つの立場がある。一つは、磁束が熱励起によってピン止めからはずれてしまう現象である磁束クリープを基にしたエネルギー散逸のクロスオーバー曲線とする立場であり、いま一つは磁束の固体-液体の融解相転移の相境界であるとする立場である。後者の立場では、本研究で対象とするような欠陥が高濃度に入った試料では磁束の固体状態は並進対象性を持たないグラス状態であると考えられ、温度の上昇に伴い2次の相転移によって磁束液体状態に転移するとされている。この場合、2次相転移の一般的な性質として、電流-電圧特性にスケールリングが存在することが予想される。本研究では、いかなる試料においても電流-電圧特性の定性的な振る舞いが磁束グラス-液体転移で予想される特性と一致し、さらに、スケールリングが存在することを見いだした。しかしながら、スケールリング解析から得られる臨界指数の値が試料によって大きく異なり、相転移の universality の観点からすると同一の相転移と考えるのは困難であることを指摘した。また、相転移と臨界指数の値について、これまでなされている実験結果の報告や理論的研究の結果を総合して詳細に検討した。次に、観測された電流-電圧特性を、磁束ピン止めに基づくモデルで説明することができるか検討した。この種のモデルにはパラメータが多く含まれるものの、試料中の局所的な臨界電流密度が幅を持って分布していることを考慮したパーコレーションモデルによって、電流-電圧特性がスケールされるのが導かれる。本研究の結果明らかとなったスケールリングパラメータの試料間での不一致は、ピン止め機構とそのエネルギー分布の違いによって理解できる可能性があることを示した。これらの解析から得られた温度-磁場平面上の相境界が、高温超伝導線材に特徴的な多結晶質の存在によってどのように変化するか議論した。以上の議論から、混合状態の抵抗発生のメカニズムが何であれ、高温超伝導体においては臨界電流密度を特定の値に決定するのは困難であり、ある代表的な値でその試料の性能を表現する場合には、実用上の考え方を直接導入することが有効であることを強調した。パワー応用では、臨界電流密度を交流損失との関係で議論することが重要であるとの考えのもとに、高温超伝導線材の交流損失を磁化法・通電法の2種類の方法で定量的に評価し、その振る舞いの特徴を議論した。高温超伝導体の電流-電圧特性はブロードであり、明確な臨界電流が定義できないにもかかわらず、従来型超伝導線材の交流損失を定量的に評価するのに使用されてきた Bean の臨界状態モデルが定量的によく成り立つことを明らかにした。この結果は一見非

常に不思議である。この疑問を解明するために、ベキ乗の電流-電圧特性をもつ超伝導体を想定し、直流の電流-電圧特性から交流の特性がどのように決定されるかを考察した。さらに、交流損失の定量的議論から実用上有効な“実効臨界電流”を定義し、高温超伝導線材の性能評価に使用することを提案した。最後に、高温超伝導体の電力分野での応用として期待され、筆者を含む研究グループで研究開発が進められている高温超伝導ケーブルについて述べ、臨界電流や交流損失に対する実用面からの制約や、現状との比較、交流損失低減の可能性、など、実用化に向けた展望について述べた。

本論文は本章を含む6つの章から構成される。第2章では、従来型の超伝導体における臨界電流密度の概念に関する第2種超伝導体の混合状態の一般論、磁束のピン止めの理論的な取扱い、磁束クリープ現象の理論や交流損失についてまとめるとともに、高温超伝導体の混合状態に関するこれまでの代表的な研究の概要、とりわけ、不可逆磁場とその起源を記述するモデルについて述べる。また、高温超伝導線の開発でポイントとなる粒界弱結合に関する現在の理解と線材化の現状について述べる。第3章では、種々の高温超伝導線材の直流特性、すなわち、電流-電圧特性と磁場下の電気抵抗の温度依存性についての実験結果を述べ、その全般的な特徴を概観するとともに、磁束系の相転移に基づいた解析、磁束クリープと depinning による詳細な解析を行い、それぞれの視点からの結論について述べる。また、温度-磁場相図が多結晶性によってどのように変化するかについて検討し、粒界での通電特性のメカニズムについて考察する。第4章では、交流損失に関する議論を行う。まず、Beanモデルに基づく理論的な議論により、交流で使用する超伝導線にどのような形で交流損失が発生するか定式化を行った。次に、いくつかの高温超伝導体の交流損失を磁化法ならびに通電法で評価した結果について述べ、その振る舞いの特徴を詳細に調べるとともに、古典的なモデルとの比較を行う。さらに、ブロードな電流-電圧特性が交流特性にどのような影響をもたらすか考察し、実用上重要な交流損失の観点から、超伝導体や線材の実用的臨界電流をどのように定義したらよいかについて議論する。第5章では、実用化のターゲットの1例として高温超伝導ケーブルをとりあげ、その特徴や設計の考え方について述べるとともに、臨界電流、交流損失に対する実用面からの制約について述べる。また、前章までの議論に基づき、これらの諸量の現状と交流損失低減を中心とした今後の展望について述べる。最後に第6章で本論文の結論と将来の研究の展望について述べる。

図表と数式については、各章の番号を頭につけ1-1、1-2、1-3...のように章ごとに通し番号とした。参考文献は該当箇所に番号で示し、巻末に

一括して掲載した。また、用語の問題で「超伝導」と「超電導」については、特に産業界で後者が使用されることがほとんどであるが、superconductivityの訳語としては前者が適当であるとの考えにより、前者を用いることとした。

第2章 基礎知識

§ 2.1 第2種超伝導体の混合状態とエネルギー損失機構

本節では、高温超伝導体発見以前に、第2種超伝導体の混合状態に対して行われた理論的・実験的研究によって確立している諸概念とエネルギー損失機構について述べる。

§ 2.1.1 第2種超伝導体の温度-磁場相図と磁束格子[1,2]

超伝導状態は、電子が Cooper 対を形成して Bose 凝縮している状態を定義する波動関数 $\Psi = |\Psi| \exp(i\theta)$ で表され、位相因子 θ を伴うことが本質的に重要である。 Ψ は超伝導オーダーパラメーターと呼ばれる。電磁場の効果はベクトルポテンシャル A で表現され、超伝導体の熱力学的な性質や電磁的な性質は Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) で記述される。超伝導状態は電子系のコヒーレントな状態であるため、 Ψ と A はそれぞれ特徴的な長さのスケール ξ 、 λ をもって変化することが許される。 ξ はコヒーレンス長と呼ばれ、Cooper 対の空間的な大きさを与える。一方、 λ は磁場侵入長と呼ばれ、超伝導電子系の磁場遮蔽能力を表す。

Abrikosov は GL 理論を平均場近似で扱い、GL パラメーター $\kappa \equiv \lambda / \xi$ を用いて、それぞれ $\kappa < 1/\sqrt{2}$ 、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$ の条件で定義される第1種超伝導体と第2種超伝導体が存在し、異なる磁化特性をもつことを示した。第1種超伝導体は、

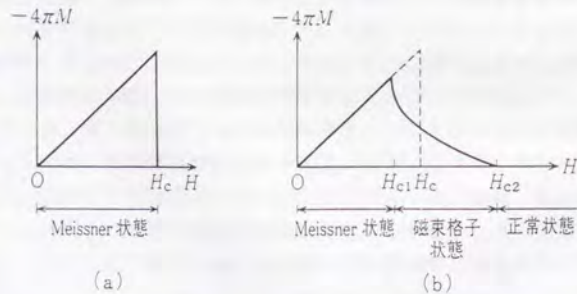


図 2-1 磁化の磁場依存性。(a)第1種超伝導体、(b)第2種超伝導体

超伝導の凝縮エネルギーの目安である熱力学的臨界磁場 H_c (凝縮エネルギー密度は $\mu_0 H_c^2 / 2$ で与えられる) 以下で Meissner 効果 (完全反磁性) を示し、それ以上では常伝導状態となるものである (図 2-1 (a))。一方、第2種超伝導体は、図 2-1 (b) に示されるようにやや複雑な磁化特性を示す。下部臨界磁場と呼ばれる H_{c1} ($< H_c$) 以下では Meissner 効果を示し完全反磁性となるが、 H_{c1} 以上では完全反磁性状態をとるよりも超伝導体中に磁束を取り込んだ方がエネルギー的に安定となり、超伝導状態も上部臨界磁場 H_{c2} ($> H_c$) まで存在できる。これらの臨界磁場は以下の式で与えられる。

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa = \frac{H_c}{\sqrt{2}\kappa} \ln \kappa \quad (2-1)$$

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \sqrt{2}\kappa H_c \quad (2-2)$$

外部磁場 H が H_{c1} と H_{c2} の間では超伝導体中に磁場が侵入するが、超伝導体中の磁場は局所的な環状電流を伴い、その大きさはオーダーパラメーターの位相と密接な関係をもつ。電流に沿って1周してもとに戻るループを考えると、オーダーパラメーターが1個であることから、環状電流に囲まれる磁束は $\Phi_0 = h/2e$ ($= 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$) を単位に量子化されることが示される。 Φ_0 を磁束量子 (fluxoid)、これが伴う電流と併せたものを渦糸 (vortex) と呼ぶ。本論文では、混乱のない限り磁束線とよぶ。磁束線の中心ではオーダーパラメーターがゼロになっており、常伝導の芯が存在する。従って、ここで考えている $H_{c1} < H < H_{c2}$ の領域では、 H の大きさに応じて超伝導体中を多数の磁束線が占めており、磁束線中心の常伝導領域と外部の超伝導領域が混在していることから混合状態 (mixed state) と呼ばれる。同じ向きの磁束線はお互いに反発し合い、磁束線は三角格子を組むことでエネルギーが最小になる。この状態は、物質が固体状態で一般に格子を作る状況に対応しており、これを磁束格子、あるいは、Abrikosov 格子という。磁束格子は、磁束線間距離 $a_0 = \sqrt{B/\Phi_0}$ を基底とする並進対称性をもつ。この状況を図 2-2 に示す。 H_{c1} 、 H_{c2} の温度依存性を計算することにより、第2種超伝導体の磁場-温度 ($H-T$) 相図が得られ、図 2-3 のようになる。

ここで、BCS 理論から得られる、各量の臨界温度 T_c 近傍での温度依存性をまとめて記す。

$$\begin{aligned}
 H_c(T) &\propto (1-t^2) \sim (1-t) \\
 \lambda_{eff}(T) &\propto (1-t^4)^{-1/2} \sim (1-t)^{-1/2} \\
 \xi_{GL}(T) &\propto \frac{(1-t^4)^{1/2}}{1-t^2} \sim (1-t)^{-1/2}
 \end{aligned}
 \tag{2-3}$$

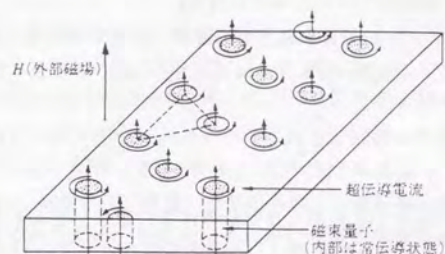


図2-2 第2種超伝導体の磁束格子

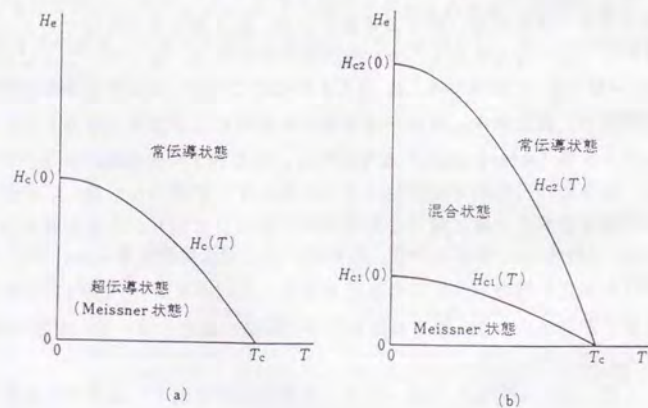


図2-3 温度-磁場相図。(a)第1種超伝導体、(b)第2種超伝導体。

§2.1.2 磁束フロー状態とエネルギー損失

次に超伝導体に電流を流すことを考える。

第1種超伝導体の場合には自己磁場が H_{c1} 以下である限り、ゼロ抵抗の通電ができる。簡単のために半径 r の円柱状超伝導体を考えれば、臨界電流 I_c は

$$I_c = 2\pi r H_c \tag{2-4}$$

で与えられる。これを Silsbee[3]の法則という。 H_{c1} の値は高々0.1T程度であることが知られており、半径1cmの超伝導体に流せる超伝導電流は高々5kAである。これは、通常の金属で実用上使用される電流(発熱により制限される限界電流)の10倍程度であるが、後に述べる実用超伝導線に比べると2桁から3桁低い。また、この材料ではマグネットなど高磁場の応用は全く期待できない。

高磁場下でも大電流を通電するためには、第2種超伝導体の混合状態を使用する必要がある。混合状態では超伝導体中に磁束線が存在し、電流を通電すると Lorentz 力が作用する:

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_L &= \Phi_0 \vec{J} \times \vec{n} \quad (\text{磁束線1本あたり}) \\
 \vec{F}_L &= \vec{J} \times \vec{B} \quad (\text{単位体積あたり})
 \end{aligned}
 \tag{2-5}$$

純粋な超伝導体中では、磁束が動き出すのを妨げるものは何もなく、運動する磁束は粘性抵抗力 $\vec{F}_v = -\eta \vec{v}$ を受けるため、 $v \sim (J \times B) / \eta$ の一定速度で運動する状態が定常状態になる。この状態を磁束フロー状態という。このとき、 $E = Bv$ の損失電場が発生し、単位体積あたり $P = (J \times B)^2 / \eta$ のエネルギー損失が生じる。Bardeen-Stephen は、磁束線内部と近傍のエネルギー損失を解析し、

$$\eta = \mu_0 B H_{c2} / \rho_n \tag{2-6}$$

を得た[4]。これは、磁束フロー状態が電気抵抗率

$$\rho_f = \left(\frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \right) \rho_n \tag{2-7}$$

を持つことに対応し、エネルギー損失密度

$$P = \rho_n J^2 (B / \mu_0 H_{c2}) \tag{2-8}$$

を生じることを示すものである。この損失の大きさは、常伝導状態のエネルギー損失密度 $\rho_n J^2$ と比べてファクター $(B/\mu_0 H_{c2})$ だけ小さいにすぎない。この状態では超伝導の実用上のメリットはないと考えられる。

§ 2.1.3 磁束のピン止めと臨界電流密度[5]

幸いなことに、混合状態で磁束を動けなくする機構が存在する。磁束線の存在により常伝導の芯が存在するため、その領域では超伝導の凝縮エネルギーを損している。従って、何らかの理由によってオーダーパラメーターが小さくなっているところが超伝導体中に存在すると、磁束線をその場所に配置した方が凝縮エネルギーの損が小さくて済むため、磁束線は実効的に引力ポテンシャルを感じるようになる。電流を流して Lorentz 力を作用させると磁束線は変位するが、引力ポテンシャルはこれに抗する復元力を作用するため磁束線は動けない。これを磁束のピン止め、その場所をピン止め点、引力ポテンシャルをピン止めポテンシャル U_p 、その大きさをピン止めエネルギー、変位に対する復元力の最大値をピン止め力（あるいはピン力） F_p と呼ぶ。臨界電流密度は Lorentz 力の大きさがピン止め力に等しい条件から決定される。

$$J_c = F_p / B \quad (2-9)$$

Lorentz 力が F_p より大きいと磁束線はピン止めポテンシャルから開放され磁束フロー状態になる。発生電場は $E = \rho_f (J - J_c)$ 、エネルギー損失密度は $P = \rho_f (J - J_c) \cdot J$ となり、両者ともピン止めがゼロの場合に比べて小さくなっていることが分かる。

磁束のピン止めは磁束線がピン止めポテンシャルと相互作用することから生じ、その起源が分かれば磁束線の位置に対しポテンシャルがどのように変化するか分かる。これにより、特定のポテンシャルに対して磁束線に作用するピン止め力 f_p を定義できる。単一の磁束線に作用するピン止め力 f_p を要素的ピン止め力と呼び、巨視的に J_c を定義する F_p (巨視的ピン力) と区別している。個々の磁束線に注目すればポテンシャルの底に位置するのが安定であるが、磁束線はお互いに相互作用しているため、必ずしもすべての磁束線がピン止めエネルギーを最大限にかせげる配置をとることはできない。磁束系の相互作用エネルギーとピン止めエネルギーの総計が最小になる条件から磁束線の配置が決定され、どれだけのピン止め力を受けているかが決まる。つまり、 F_p は単純に f_p の合計にはならず、多くのピン止め点の間でピン止め力の打ち消し合いが起こる。

こる。ピン止め点とそのポテンシャル、すなわち、 f_p が与えられたとき、特定の磁場下で F_p (あるいは J_c) を求める問題を加算問題という。この問題については次小節で議論する。

f_p の起源についてはコア相互作用と磁氣的相互作用の2種類がある。コア相互作用は、磁束線が変位するときに凝縮エネルギーの変化を感じることに起因するもので、常伝導析出物や結晶界面など局所的に超伝導が弱い、あるいは、超伝導にならない領域がある場合に生じる。磁氣的相互作用は磁束線が入程度の広がりをもつ磁場の衣でおおわれているため、試料表面や巨大な析出物の表面などで磁場分布が歪められ作用を受けることから生じる。 κ の大きな実用超伝導材料ではコア相互作用が支配的になることが知られている。

§ 2.1.4 磁束系の多体性と集团的ピン止め

ピン止めが弱い極限では磁束系は三角格子を形成しており、磁束線はお互いバネでつながれたようになっていると考えられる。このような体系とランダムに分布したピン止め点の相互作用は単純ではなく、巨視的ピン力密度 F_p を求める加算問題は一般に難問である。

要素的ピン止め力 f_p が弱い極限では当然 $F_p=0$ となるが、逆に、 f_p が強い極限では、磁束線を引き込む力が磁束線間の相互作用に打ち勝ち、

$$F_p = \sum f_p(B, T) = N_p f_p \quad (2-10)$$

という単純な関係が成立する。これを線形和という。ここで N_p はピン止め点の密度である。一般的には F_p は線形和より小さくなる：

$$F_p = \sum_{\epsilon_p(B, T) \leq 1} f_p(B, T) = \epsilon_p(B, T) N_p f_p \quad (2-11)$$

ここで、 $\epsilon_p(B, T) \leq 1$ はピン止め効率と呼ばれる。典型的な実験結果を図 2-4 に示す。

Labusch は磁束系を連続体で近似し、弾性的に取扱う理論を展開した[6]。また、Lowell[7]、Irie-Yamafuji[8]は、特定のピンポテンシャルの形を仮定し、そこに磁束線をランダムに配置した平均をとることで F_p を計算した。後者は、具体的に磁束線の運動を考えた動的理論になっている。これらのモデルでは、要素的ピン力 f_p がある閾値以下であると $F_p=0$ となり、実験結果と符合しないことが分かった。これは、ランダムなものを無限個平均すればゼロになることと

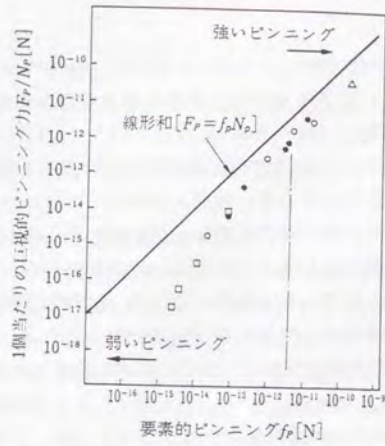


図2-4 要素的ピン力 f_p と巨視的ピン力 $F_p N_p$ の関係。 f_p が小さいと実線の線形和からはずれる。(Kramer et al.、文献[5]より引用。)

本質的に関係しており、上述のモデルでは不可避である。この困難を解決したのが Larkin-Ovchinnikov の集団的ピン止め (collective pinning) 理論である[9]。

Larkin は、並進対称性をもつ磁束格子にピン止め点によるランダムなポテンシャルが導入されると、4次元以下の空間次元では格子の並進対称性が失われ、磁束格子はバンドルに分割されることを示した[10]。バンドル内部では磁束線は互いに相関をもち、バンドルの大きさは磁束系を弾性体とみなした場合の相関距離で与えられる。ピン止めが全くない場合には、局所的な磁束線の変位はすべての磁束線の変位を促し、相関距離は無限大(試料全体)である。ピン止めがあると、ピン止め力が磁束線の変位を妨げるので、局所的な変位の影響がある有限の距離までしか及ばなくなる(図2-5)。Larkin-Ovchinnikov は、有限の体積 V_c 内での平均であれば完全には打ち消し合わず、その体積内に $n_p (= N_p V_c)$ 個のピン止め点があればその揺らぎ程度 $\sqrt{n_p} f_p$ は打ち消し合わず残ると考えた[9]。 F_p は

$$F_p = \sqrt{\frac{N_p V_c}{V_c}} f_p = \sqrt{\frac{N_p}{V_c}} f_p \quad (2-12)$$

で与えられる。従って、弾性相関距離から決まる V_c が評価できれば良い。磁束系を弾性体ととらえると、一軸圧縮、曲げ、剪断の3つの基本的な変形があり、それぞれの変形に関する相関距離は次式で与えられる[6,10]：

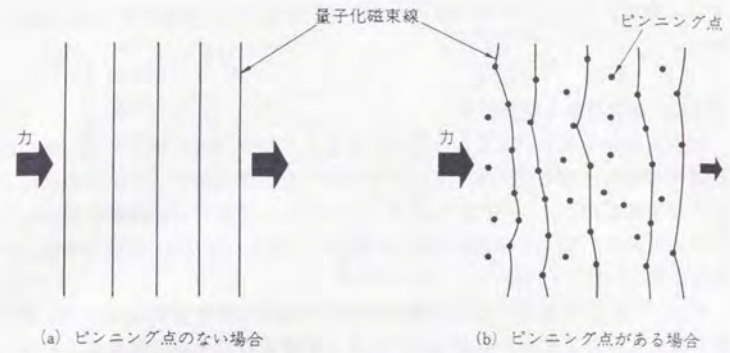


図2-5 磁束格子の空間的な相関。(a)ピン止めがない場合には局所的な力が遠方の磁束線まで伝わるが、(b)ピン止めがあると力が有限の距離までしか及ばなくなる。

$$\ell_{11} = \left(\frac{C_{11}}{\alpha_L} \right)^{1/2}, \quad \ell_{44} = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2}, \quad \ell_{66} = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (2-13)$$

ここで、 C_{11} 、 C_{44} 、 C_{66} はそれぞれ一軸圧縮、曲げ、剪断の弾性定数でピン止め復元力の強さを表し、 α_L は Labusch パラメーターでピン止め力の空間的な勾配を表す。3次元的な試料では相関体積 V_c は

$$V_c = \ell_{66}^2 \ell_{44} \quad (2-14)$$

で与えられる。高磁場領域などで、 $\alpha_0 > \ell_{66}$ となれば連続体近似は破綻するが、この場合、各磁束線は独立にピン止めされ、相関体積は

$$V_c = \alpha_0^2 \ell_{44} \quad (2-15)$$

となると考えられる。薄膜などで試料の厚さが ℓ_{44} より小さくなると、この方向の相関距離は試料の厚さで制限される。試料の幅が小さくなる場合なども同様にサイズの効果が現れる。相関距離は磁場の強さに依存するため、磁場の強度を変化させていくと異なる相関体積の領域へのクロスオーバーが起こることがある。このように、磁束系とピン止めの相互作用は多体効果であることを考慮

する必要があり、この状況を集団的磁束ピン止め (collective flux pinning) という。

§ 2.1.5 臨界状態と交流損失

ピン止め点が入り、有限の臨界電流密度をもつ試料は、図 2-1 の理想的超伝導体の磁化曲線とは大きく異なる振る舞いを示す (図 2-6)。磁化はどのような履歴をたどったかに依存するようになり、増磁過程と減磁過程がヒステリシスを示す。このような振る舞いを説明するために、Bean は臨界状態という概念を導入した [11,12]。

図 2-7 に示すように厚さ $2d$ の板上試料に板面に平行に磁場をかけ、磁化過程を考えることにする。磁場を上昇させると超伝導体表面に遮蔽電流が誘導され、その密度は臨界電流密度 J_c となる。これは、遮蔽が最大限有効になるように電流を誘起する結果である。ただし、ここでは超伝導体の表面の厚さ λ 程度の外層に流れる表面電流 (London 電流) を考慮していない。超伝導体内の磁場分布を決める Maxwell の方程式は

$$\frac{dB}{dx} = \pm \mu_0 J_c \quad (2-16)$$

であり、(+)は減磁過程、(-)は増磁過程に対応する。このように定義される磁化過程における超伝導体内部の磁場分布、電流分布は図 2-8 のようになり、対応する磁化曲線は図 2-9 のようになる。このモデルを臨界状態モデルとよぶ。とくに、(2-16)式のように J_c が磁場に依存せず一定である場合を Bean モデルとよび、物理的にはピン止めの強い極限に対応する。一般的には、 J_c は磁場の増加とともに減少するが、その場合には (2-16) 式右辺の J_c を磁場に依存する形にすればよく、さまざまな磁場依存性に対する臨界状態モデルが提案されている (表 2-1) [13~17]。増磁時と減磁時の磁気ヒステリシスは、 $\Delta M = kJ_c d$ (k は形状に依存する係数) の関係から $J_c(B)$ を評価する簡便な方法を与える。

外部から印加する磁場を交流的に変動させると、上述の磁化過程に従って超伝導体内部の磁化も変動し、局所的に電場を発生する。この電場は完全には誘導性にならず、エネルギー損失に寄与する。これを交流損失とよぶ [18,19]。この損失は磁化曲線の囲む面積で与えられる。超伝導体では、交流損失の起源は磁気ヒステリシスであるため、常伝導金属との複合体である線材の交流損失と区別してヒステリシス損失と呼ばれることが多い [18,19]。ピン止めのない理想

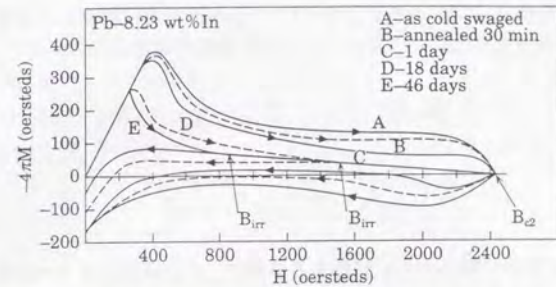


図 2-6 ピン止めをもつ第2種超伝導体の磁化曲線 (Pb-In)。

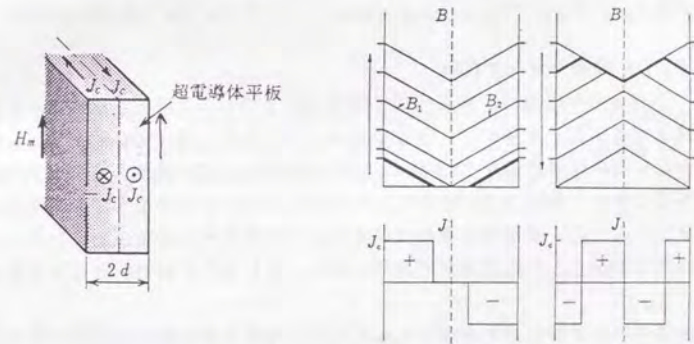


図 2-7 磁場下にある超伝導体板 (厚さ $2d$)

図 2-8 磁化過程における磁束分布

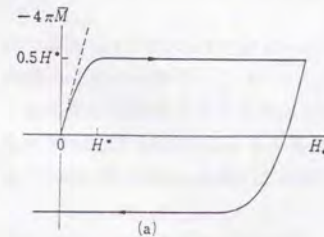


図 2-9 Bean モデルの磁化曲線

表 2-1 様々な臨界状態モデル

$J_c = \text{一定}$	[11,12]
$J_c(B+B_0) = \text{一定}$	[13]
$J_c B = \text{一定}$	[14]
$J_c B^{1/2} = \text{一定}$	[15]
$J_c B^{1-x} = \text{一定}$	[16]
$J_c [1 - (B/H_{c2})]^2 = \text{一定}$	[17]

第2種超伝導体は交流損失を示さない。Beanモデルの場合、上述の平板超伝導体の単位表面積あたりのヒステリシス損失は次の式で与えられる。

$$P = \begin{cases} \frac{2\mu_0 H^3}{3 J_c} & H < H_p \\ 2\mu_0 J_c d^2 H \left(1 - \frac{2H_p}{3H}\right) & H > H_p \end{cases} \quad (2-17)$$

ここで H_p は磁束が試料中央に到達する磁場で、中心到達磁場と呼ばれる。(2-17)式から分かるとおり、 H_p を境にヒステリシス損失の印加磁場の振幅 H に対する依存性が変化する。この議論を J_c が磁場に依存する一般的な場合に拡張するのは容易である。

§ 2.1.6 磁束クリープ現象

これまでの議論は、相互作用する磁束系とランダムなピン止め力の多体系の議論であった。実際には、さらに熱揺らぎの効果を考える必要がある。従来型の超伝導体は転移温度 T_c が低かったことが幸いして、熱揺らぎの効果は完全に脇役であり、熱揺らぎが存在しない状況に拱動的な効果をつけ加えればよい。後述のように、高温超伝導体では熱揺らぎの効果が主要な役割をはたし、混合状態の多体としての性質が本質的に変わってしまう可能性があると考えられている。

磁束線を単独に考えるにしても、相関を持った磁束線のバンドルを考えるにしても、それらはピン止めポテンシャル U_p にとらえられて動けなくなっている。熱揺らぎの効果は、この磁束線(束)をピン止めポテンシャルから熱励起によって別のピン止めポテンシャルに移動する形で現れる。ネットの磁束線の動く方向は Lorentz 力の方向となり、従って、エネルギー損失を生じる。この現象は磁束クリープ (flux creep) と呼ばれる。

磁束クリープの定式化は Anderson-Kim によってなされた[20,21]。近年、高温超伝導体の発見に伴っていろいろなバージョンがあるがそのエッセンスは同じである[22,23]。ここでは図2-10のピン止めポテンシャルに従って議論を進める。通電電流がない場合のポテンシャルの深さを U_0 とする。電流が流れると、Lorentz 力の効果で磁束が感じるポテンシャルは Lorentz 力方向に傾く。従って、Lorentz 力方向のエネルギーバリアは小さくなり、逆方向のエネルギーバリアは大きくなって、それぞれ U 、 U' となる。通電電流密度が熱揺らぎの効果がない時の臨界電流密度 J_{c0} に等しくなると図2-10(b)のように $U=0$ とな

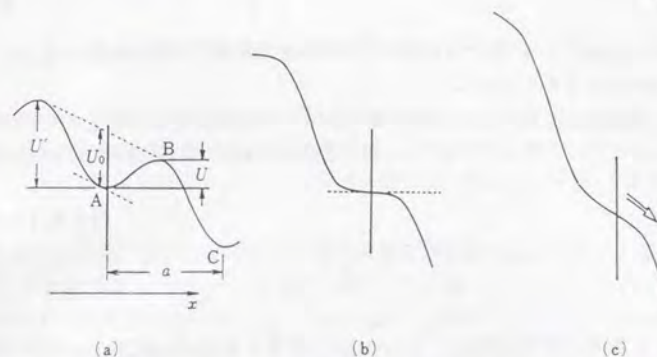


図2-10 磁束(バンドル)が感じるピン止めポテンシャル。(a)輸送電流が真の臨界電流より小さい場合、(b)理想的な臨界状態、(c)磁束フロー状態

り、前小節の臨界状態の状況となる。 $J > J_{c0}$ ではピン止めポテンシャルが消失して、磁束フローの状態に移る(図2-10(c))。ポテンシャル内での磁束線(束)の振動周波数を ν_0 、磁束の跳躍距離を a とすると右側への移動速度は

$$v = a\nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2-18)$$

となる。磁束線バンドルが磁束線の平均間隔 a_0 だけ移動するとほぼもとの状態に戻ることから、跳躍距離 a は a_0 程度の量であると考えられる。逆方向の跳躍も考慮して、磁束クリープによって発生する電場は

$$E = Bv = Ba\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{kT}\right) \right] \quad (2-19)$$

となる。

従来型超伝導体の場合には、磁束クリープが顕著になるのはポテンシャルバリア U が小さい、すなわち、 $J \sim J_c$ の臨界状態近傍の場合である。この状態では U は電流に線形に依存して変化すると考えてよいので、

$$U \sim U^*(1 - J/J_{c0}) \quad (2-20)$$

と展開できる。ここで J^* は線形関係を $J \rightarrow 0$ に外挿したときの J の値で、実際の $J(J \rightarrow 0)$ とは異なる[24]。

ここで前節のように、厚さ $2d$ の超伝導体に外部磁場 H が印加されている場合に Bean モデルの考え方を適用し、電流密度 J が流れている状況の平均磁束密度を求めると $\langle B \rangle = \mu_0(H - Jd/2)$ となるから、

$$E \sim \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial t} \sim -\frac{\mu_0 J_c d^2}{2} \quad (2-21)$$

のように電場が誘導される。(2-19)の第2項は $U \ll U^*$ のため無視でき、(2-20)の近似を(2-21)に適用すると電流の時間変化を記述する方程式

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_0 v_0}{d^2} \exp\left(-\frac{U^*}{kT}(1 - J/J_{co})\right) \quad (2-22)$$

が得られる。電流密度を試料内で積分すれば磁化に変換できるので、磁化に関する方程式と同等である。 $t=0$ で $J=J_{co}$ として解くと

$$J/J_{co} = 1 - \frac{kT}{U^*} \log\left[\frac{2Ba_0 v_0 U^*}{d^2 kT} t + 1\right] \quad (2-23)$$

が得られ、十分時間がたった状況では対数の中の1が無視でき、図2-11のように実験で観測される磁化の対数時間変化が導かれる。その対数減衰率

$$-\frac{d}{d \ln t} \left(\frac{J}{J_{co}} \right) = \frac{kT}{U^*} \quad (2-24)$$

から U^* を評価できる。

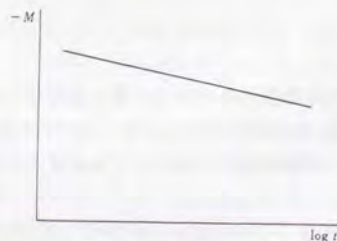


図2-11 磁束クリープによる磁化の緩和

§ 2.2 高温超伝導体の混合状態とエネルギー損失の特徴

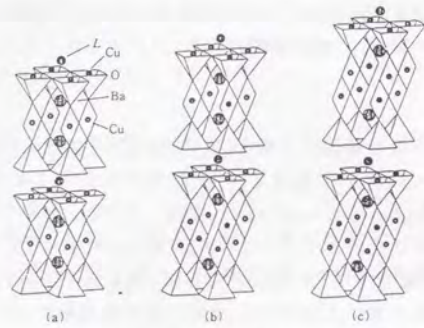
本節では、これまでになされてきた研究に基づき、高温超伝導体の混合状態とエネルギー損失の特徴について概観する。

§ 2.2.1 異方性

高温超伝導体の性質を議論する場合に、層状の結晶構造に起因する異方性は非常に重要なファクターである。本研究で対象としている $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO)と $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (Bi-2223)を含む、いくつかの代表的な高温超伝導体の結晶構造を図2-12に示す。共通した特徴はCuとOからなる2次元正方格子 CuO_2 面を持っていることであり、超伝導を起こすキャリアはこの面に沿って伝導すると考えられている。 CuO_2 面を結晶軸の ab 面に選び、これらに垂直な方向を c 軸とするのが通例である。 c 軸方向にながめると、 CuO_2 面と他の陽イオンと酸素の作る面が交互にならんでおり、後者から CuO_2 にキャリアが供給される。

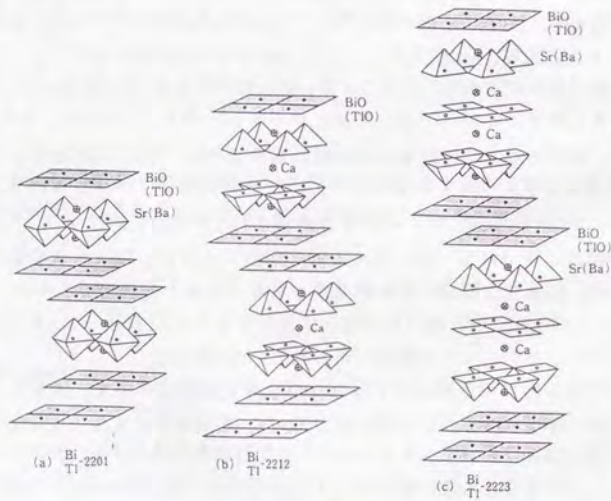
この結晶構造の異方性のために、電気的な性質も異方的になる。具体的な電気伝導のメカニズムは完全には理解されていないが、高温超伝導の発現機構と密接な関係があることは間違いなく、活発に研究されている[25]。結晶構造から推測される通り、 ab 面方向に比べて c 軸方向には伝導が起こりにくく、すなわち、電気抵抗が大きい。このことは、超伝導状態で ab 面内のコヒーレンス長 ξ_{ab} よりも c 軸方向のコヒーレンス長 ξ_c が小さいという形で現れる。その度合いは、 CuO_2 面同士の空間的距離や電荷供給層が金属的であるか絶縁体的であるかななどによると考えられている。 $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ を異方性パラメータと称し、比較的異方性の小さいYBCOで $\gamma = 5 \sim 8$ と評価されている[26,27]。Bi-2223については単結晶が得られていないため評価が困難であるが、銀シースの線材(後述のように、結晶粒が配向した多結晶体と考えられる)を用いて $\gamma = 15 \sim 20$ と考えられている[28]。現在最も異方性が大きいとされているBi-2212では $\gamma \sim 200$ 、あるいは、それ以上が実験的に得られている[29,30]。

異方性の実用的影響は、 c 軸方向の臨界電流密度があまり大きくとれないため、超伝導線を作るときに線の長さ方向に ab 面をそろえることが必要になることが第一に挙げられる。また、いろいろな高温超伝導体の ξ_{ab} は $30 \sim 40 \text{ \AA}$ の範囲にあるため異方性の違いは主として ξ_c に効いてくる。Bi-2212では、 ξ_c は c 軸方向の格子定数よりも短くなる。ところで、熱揺らぎの効果を測るパラメータは T_c での熱エネルギー kT_c (k : Boltzman 定数)と $T=0K$ におけるコヒーレンス体積内の超伝導凝縮エネルギーの比 $Gi = kT_c / (\xi_{ab}(0)^2 \xi_c(0) \mu_0 H_c(0)^2 / 2)$ と与



(a) $LBa_2Cu_3O_7$, (b) $L_2Ba_4Cu_{15}O_{15}$, (c) $LBa_2Cu_4O_8$

Y(L: 希土類元素)系



Bi(Tl)系

図2-12 代表的高温超伝導体の結晶構造例

えられるが、分母のコヒーレンス体積の部分は $\xi_{ab}(0)^2\xi_c(0) \sim \xi_{ab}(0)^3/\gamma$ となるから、 G_i は大まかに γ に比例して大きくなる。すなわち、異方性の強い系ほど熱揺らぎの影響を強く受けることになる。パラメーター G_i はGinzburg数と呼ばれる。高温超伝導体の G_i は従来型超伝導体より6桁程度大きく、いかに熱揺らぎの重要性が異なるかを示している。

§2.2.2 不可逆磁場と磁場-温度(H-T)相図

高温超伝導体の先駆けであったLa-Ba-Cu-Oの発見者でもあるMullerらは、ゼロ磁場冷却で超伝導状態としたあと磁場をかけて得られる磁化と、磁場中冷却で温度を下げながら測定した磁化を測定し、ある温度 T^* 以上では両者が一致し可逆であるが、 T^* 以下では不可逆で前者の方が絶対値が大きいことを示した(図2-13)[31]。この T^* は磁場の強さとともに減少し、磁場-温度(H-T)平面上にプロットして図2-13(b)を得た。従来型超伝導体では、磁化が可逆か不可逆かということは臨界電流密度 J_c がゼロか有限値かに対応している。従って、この実験事実は、高温超伝導体では T_c よりもかなり低い温度で臨界電流密度がゼロになってしまうことを意味する。さらに、 T^* 以下の不可逆領域でゼロ磁場磁化が時間に対して対数的に緩和することがわかった。このような現象がスピングラスによく類似していることから、Mullerらは T^* 以下の状態を超伝導ガラス状態、 $T^*(H)$ で定義されるH-T面上の線を不可逆線(irreversibility line)と呼んだ[31]。 $T^*(H)$ あるいは $H^*(T)$ をそれぞれ不可逆温度、不可逆磁場といい、特に後者がよく使われる。Mullerらの実験は焼結体試料を用いて行われたので、その影響ではないかとも考えられたが、その後の実験で単結晶や単結晶薄膜でも同様の振る舞いが発見され、不可逆線の存在は高温超伝導体の一般的な特徴であることが分かった。

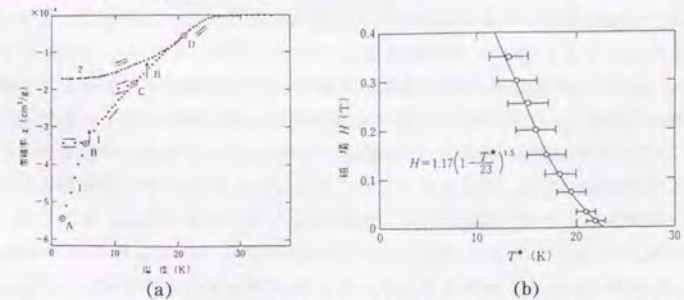


図2-13 La-Ba-Cu-O多結晶試料の(a)帯磁率の温度依存性と(b)不可逆磁場の相図[31]。

§ 2.2.3 巨大磁束クリープ (giant flux creep)

Yeshurun-Malozemoff は YBCO 単結晶の磁化の緩和率を測定し、従来型超伝導体でみられる磁束クリープに比べて顕著に大きな緩和率を観測した。彼らはこの現象を巨大磁束クリープと呼んだ[32]。高温超伝導体では使用温度が高いこと、また、 ξ が小さいためにコヒーレンス体積が小さく、ピン止めポテンシャルが大きくなること、の2つの理由により、従来型超伝導体では問題にならなかった磁束クリープが極端に大きくなるというわけである。§ 2.1.6 で述べた磁束クリープの理論を適用し、ある電場 E_c をもって決定した臨界電流密度 J_c がゼロになる温度 T_m を磁場の関数として求めると、Muller らの不可逆曲線と類似したものになることが示された。

磁化の緩和は Anderson-Kim 型磁束クリープ理論から予言される通り時間に対して対数的に変化し、式 (2-24) に示すように対数緩和率から見かけ上のピン止めポテンシャルを評価できる。

§ 2.2.4 電気抵抗転移の broadening

磁場下で電気抵抗の温度変化を観測すると、従来型の超伝導体と定性的に異なる振る舞いが観測された。従来型の超伝導体の場合には、抵抗転移の転移幅はほとんど変化せず、磁場の増大とともに低温側に平行にシフトする。この種の測定は、上部臨界磁場 H_{c2} を評価するのに用いられ、たとえば、電気抵抗が 50% まで低下した温度をその磁場における転移温度 $T_c(H)$ として、 $H-T$ 面上にプロットすることにより $H_{c2}(T)$ 線が得られる。 $H_{c2}(0) \sim 0.7dH_{c2}/dT |_{T=T_c}$ の関係から $H_{c2}(0)$ を評価でき、式 (2-2) より $\xi(0)$ を求めることができる。たとえば電気抵抗が 10% まで低下する点をもって $T_c(H)$ を定義するように基準を変更しても、若干 $T_c(H)$ を小さく評価することになるが、転移幅が十分小さければ実質的に大きな差はないことになる。

これに対して、YBCO の単結晶では図 2-14 のようになることが示された[26]。まず、上述の従来型超伝導体と異なり、臨界温度がシフトするだけでなく転移幅が広がる (broadening)。また、磁場を ab 面に平行にかけるときより c 軸に平行にかけるときの方が broadening の度合いが大きい。この場合 H_{c2} を定義するのが困難である。何故ならば、どこを $T_c(H)$ ととればよいか明確な基準がなく、基準を変えると $T_c(H)$ が大きく変化してしまうからである。それでも、たとえば電気抵抗が 10% まで低下したポイントをとるといったような基準を設けて $H_{c2}(T)$ 曲線を作ると、通常の $H_{c2}(T)$ が上に凸の曲線であるのに対して、図 2-15 に示すように下に凸の曲線になってしまうことが報告された[26]。現在では、これは $H_{c2}(T)$ ではなく $H_{irr}(T)$ を決めていることに相当すると理解されている。

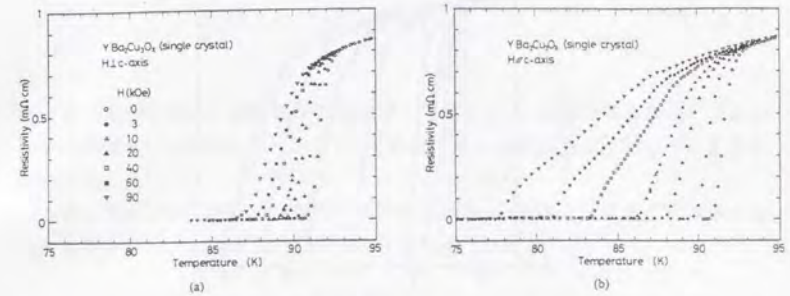


図 2-14 YBCO 単結晶の磁場中超伝導転移[26]。(a)H// a b 面、(b)H// c 軸。

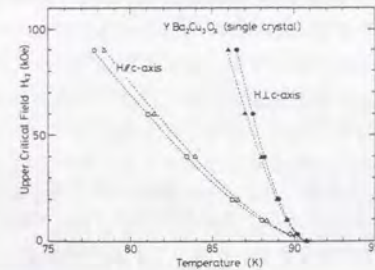


図 2-15 抵抗率が一定となる条件から決めた H_{c2} の温度依存性[26]。

すなわち、電気抵抗を測定するためにはある大きさの電流を通電しているわけだが、温度が低下して臨界電流密度が有限になると電気抵抗がゼロになる。これより上の温度では臨界電流密度がゼロになっているため有限な抵抗をもつというわけである。

さらに、図 2-16 に示すように、broadening の領域では Arrhenius ($\log \rho - (1/T)$) プロットが直線になり、熱励起型になっていることが指摘された[33]。この結果は、磁束がピン止めポテンシャルから励起され、その度合いに比例して電気抵抗が発生するという描像に合致する[33~37]。従って、この現象は § 2.1.6 で述べた磁束クリープ理論に従って解析することができる。式 (2-19)

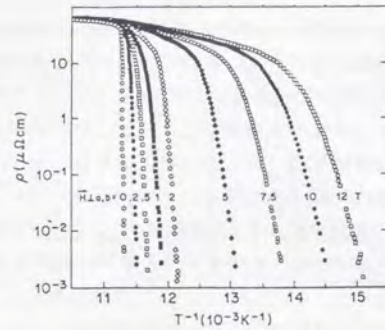


図2-16 YBCO単結晶試料の超伝導転移のArrheniusプロット[33]。

において図2-10の電流によるポテンシャルの勾配はJBVLで与えられる。ここで、Vは磁束バンドルの体積、Lは跳躍距離である。これから、 $U \sim U_0 - JBVL$ 、 $U' \sim U_0 + JBVL$ とかけ、(2-19)式は

$$E = 2BLv \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{JBVL}{kT}\right) \quad (2-25)$$

となる。§2.1.6で議論した磁束クリープは、臨界状態近傍で、 $U_0 \sim JBVL$ （これは $J \sim J_c$ に対応）の場合であった。高温超伝導体では、 $\exp(-U_0/kT)$ が従来型超伝導体比べて著しく大きいため、かなり広い温度範囲で、 $JBVL \ll kBT$ を満たす低い電流密度でも十分観測できる電場が生じることになる。この場合、sinhの部分括弧内で置き換えることができ、

$$E = \rho_0 J \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right), \quad \rho_0 = \frac{2B^2 a_0 v L}{kT} \quad (2-26)$$

のように線形な電流-電圧特性が得られる。この高温超伝導体特有の領域を熱励起型磁束フロー状態 (Thermally Assisted Flux Flow, TAFF) と呼ぶ[22]。電流密度が大きくなると(2-25)式の指数関数型の非線形性が顕著な領域にクロスオーバーする。(2-26)式を用いて、図2-16のArrheniusプロットの傾きから活性化エネルギー U_0 を評価できる。しかし、実際には U_0 が温度変化するため注意が必要である[38,39]。 $U_0 \sim (1 - T/T_c)^2$ とすると、

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial (1/T)} = -\frac{U_0}{k} \left(1 + \frac{pT}{T_c - T}\right) \quad (2-27)$$

となるのが分かり、転移幅が比較的狭く温度が T_c の近傍である場合、上式の第2項が大きく、単純に傾きから U_0 を評価すると大幅に過大評価してしまうことになる。

このように、不可逆磁場や磁場下抵抗転移のbroadeningは高温超伝導体の巨大な磁束クリープの考え方で説明できるかに見える。

§2.2.5 磁束系の熱力学的な相転移～磁束格子融解転移と磁束ガラス液体転移

前節までの議論は、従来型超伝導体の混合状態の性質を記述するために使用されたモデルを高温超伝導体にも同様に適用し、ピン止めポテンシャルを決めるパラメータや熱エネルギーの値がピン止めには著しく不利であるため、従来型超伝導体では観測にかならなかった現象が顕著になるとするものである。このような磁束クリープの考え方は、まず磁束線格子を考え、次にそれがランダムなピン止め点によってもたらされる乱雑さによってバンドルに分割されてピン止めポテンシャルにつかまり、最後に熱揺らぎの効果を摂動的に取り込むことで得られるものであった。しかし、高温超伝導体における熱揺らぎの大きさは従来型超伝導体比べて桁違いに大きく（前述のようにGinzburg数 G_i が6桁程度大きい）、熱揺らぎの効果は本質的に磁束系の状態を変えてしまうという考え方が当初から展開された[40]。

(a) 磁束格子融解転移

まず、ピン止めの効果がない場合に、磁束格子に対する熱揺らぎの効果が熱力学的に取り扱われ、磁束格子は H_{c2} 以下の領域で融解し、各磁束線が自由に動ける液体状態になる可能性が指摘された[41~45]。高温超伝導体で熱エネルギーが大きいこと、コヒーレンス長が短い、とりわけ、c軸方向のコヒーレンス長が短く2次元の性質をもつこと、磁場侵入長は低濃度キャリアを反映して比較的長く、従って、Ginzburg-Landauパラメータ κ が100~200と非常に大きいこと、などが関与するパラメータの特徴となる。詳細はモデルによって異なるが、基本的には、熱揺らぎによる磁束線のランダムな変位の大きさが磁束線間隔の20%程度になれば格子が融解するというLindemannの条件が使用される。これらのモデルでは、磁束格子融解転移曲線 $T_m(H)$ の上では、磁束は

液体状態となって動き回っており、磁束間の空間的・時間的相関はない。この領域は $H_{c2}(T)$ 以下であるからオーダーパラメーターの振幅は有限になっているが、その位相が熱揺らぎの効果で長距離の秩序を形成できない状況に対応する。別の見方をすれば、超伝導の領域と常伝導の領域が空間・時間的に変化しながら混在している状態と考えることができ、このため、常伝導状態と比べて対称性の違いはないことになる。つまり、上部臨界磁場 H_{c2} では明確な相転移は起こらず、超伝導オーダーパラメーターが位相の長距離秩序を形成する磁束格子融解転移で対称性の破れを伴う真の熱力学的相転移が生じる。

実験的にも磁束格子の融解を示唆するものがいくつかある。Farrell らは、YBCO 単結晶を用いて、磁場中で試料が示すトルクを温度の関数として測定すると、磁化の可逆領域で弾性特性の異常が現れることを報告した(図2-17)[46]。上述のように、磁束格子の融解は格子を弾性体とみなしたとき剪断弾性定数 $C_{66} \rightarrow 0$ の条件で与えられるため、トルクの実験で異常の出現が期待できる。また、Safar らはYBCO単結晶の磁場下の電気抵抗転移をSQUID-ピコボルトメーターで高分解能で測定し、ある温度で抵抗の変化が極めて急峻になること、昇温時と降温時でヒステリシスを示すことを報告し(図2-18(a), (b))、いずれも理論的に期待される1次相転移の特徴であると主張した[47]。図2-19に2つの実験で得られたH-T面上の融解曲線($T_m(H)$)を示す。両者は極めて良く一致している。最近、YBCO[48,49]やBi-2212[50]の単結晶の磁化曲線に不連続な跳びが観測され、融解磁場 $H_m(T)$ の前後で磁束の密度が不連続に変化することが予想されることから、これが1次の磁束格子融解転移の証拠である

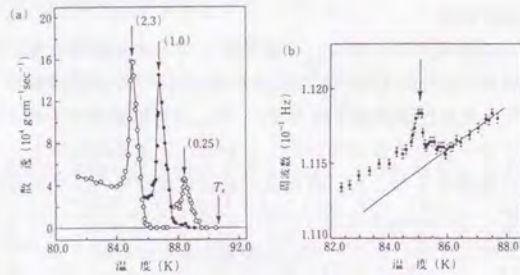


図2-17 YBCO単結晶の磁化の可逆領域で得られた弾性特性異常[46]。
(a)散逸の温度依存性、(b)共振周波数の温度依存性。

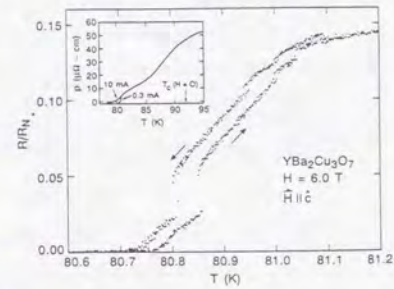


図2-18 双晶を含まないYBCO単結晶試料の電気抵抗率のヒステリシス[47]。

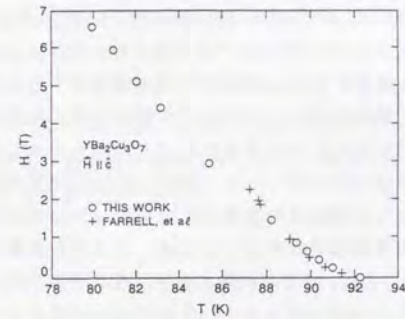


図2-19 双晶を含まないYBCO単結晶試料で得られた磁束格子融解転移の温度依存性[47]。

と考えられている。実験データの一例としてYBCO単結晶の測定結果を図2-20に示す[48]。これらの実験はすべて双晶の無い良質の結晶を用いて行われたもので[48,49]、磁束格子の振る舞いを観測するには不可欠のことである。欠陥の多い試料では、ピン止めの効果が加わり融解転移はぼかされて観測にからなくなるとされている。

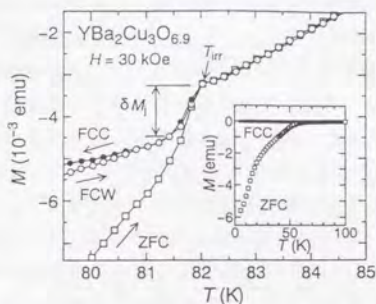


図2-20 双晶を含まないYBCO単結晶試料で得られた磁化の不連続な跳び [48]。

(b) 磁束ガラス-液体転移

ではピン止めによる乱雑さが存在する磁束系では何が起るのだろうか。

この問題を最初に扱ったのは Fisher であった [51]。彼は、2次元空間でランダムポテンシャル中を運動する Bose 粒子系の世界線をピン止めの影響下にある磁束線系に対応させて問題を扱い、やはりある温度を境に磁束系に固体-液体の融解相転移が生じると主張した。液体状態は上述のクリーンな系と同様に磁束が自由に動き回れる状態であり、一方、固体状態は磁束系がランダムなピン止めポテンシャルによって凍結され並進対称性を失っているが、オーダーパラメーターの位相の長距離秩序を有する、いわば、ガラスの状態で凍結していると考えられる。そこで Fisher はこの状態を磁束ガラス状態と呼んだ。ある特定の磁束ガラスの状態は、並進対称性がないため磁束を再配置して得られる別の磁束ガラス状態とは異なり、metastable 状態にある。この状態の間を分けるポテンシャルの大きさが磁束ガラス状態のダイナミクスを決定するが、Fisher-Fisher-Huse はこのポテンシャルバリアは電流が存在しない定常状態では無限大になっているとした [52]。Anderson-Kim の磁束クリープ理論では、点状(ゼロ次元)の粒子が有限のランダムポテンシャル中を運動するというモデルで磁束の運動を考え、電流(駆動力)が小さい極限では必ず線形の電流-電圧特性になる。一方、磁束ガラス理論では、磁束を1次元の物体とみなし長さ方向の相関を考慮するのが特徴で、長さ方向に磁束が何箇所にもわたってピン止めされているため、磁束全体を動かすには無限のエネルギーバリアを越えなければならないというわけである。電流が存在すると Lorentz 力の効果で有限の大き

さの磁束ループを熱励起することが可能となり、図2-21に示すように、これは磁束のセグメントを Lorentz 力方向に移動することに相当する [52]。従って、位相のすべりが起こってエネルギー損失を生じることとなる。磁束ガラス状態のエネルギー損失はこのような素過程からなると考えられ、電流-電圧特性は

$$E = E_0 \exp\left(-\left(\frac{J_c}{J}\right)^\mu\right), \quad (0 < \mu < 1) \quad (2-28)$$

のような非線形の特性になることが予想されている [51~53]。電流が小さいと大きなループを励起しないと磁束線を変形するエネルギーに打ち勝てず、大きな磁束ループの励起に伴うエネルギーバリアはその大きさの正のべき乗で増大するため、電流が小さい極限ではエネルギーバリアが無限に大きくなる [52]。従って、磁束ガラス状態は電流ゼロの極限で線形抵抗がゼロになっており、この意味で真の超伝導状態である。(2-28)式はこのような状況を定式化して得られる。

磁束ガラス-液体転移は2次の相転移であると考えられている [51,52]。そのため相転移の一般論に従って、次のような予想ができる。2次相転移の近傍では相転移点で温度のべき乗で発散する相関距離 $\xi_{\nu z} = \xi_0 |1 - T/T_g|^{-\nu}$ と相関時間 $\tau \sim \xi^z$ が存在し、すべての物理量はこれらの組み合わせで与えられる。 ν, z はそれぞれ静的臨界指数、動的臨界指数と呼ばれる。物理的な内容は §3.2.2 で述べるが、電流密度、電気抵抗はそれぞれ

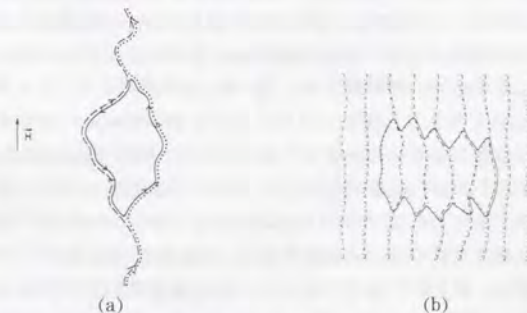


図2-21 磁束ガラス相での磁束線の運動 [52]。(a) 単一磁束線の segment の移動は磁束線ループが励起されたことに対応する。(b) 多体磁束線での磁束ループの励起。

$$J_{scal} \sim \xi^{-(d-1)} \sim |1 - T/T_g|^{v(d-1)} \quad (2-29)$$

$$\rho_{scal} \sim (E/J) \sim (1/\xi\tau) \xi^{-(d-1)} \sim |1 - T/T_g|^{v(z+2-d)}$$

d: 空間次元

のようにスケールするので、温度の関数として測定した電流-電圧特性は次のような普遍的なスケール則を示すことが予想される。

$$\rho / \rho_{ch} = \mathfrak{F}_z(J / J_{ch}) \quad (2-30)$$

J_{ch} : 特徴的な電流密度 ρ_{ch} : 特徴的な抵抗率

$\mathfrak{F}_z(x)$ は T_g 以上 (+) と T_g 以下 (-) のスケール関数を示す。 T_g では E - J 特性が $E \sim J^{(z+1)/(d-1)}$ のべき乗となり、(2-30) の2つのスケール関数は J が大きい極限で T_g での特性に漸近する。この傾きから z を評価することができる。また、スケール関数の中の電流の係数となる J_{ch} としては、電流-電圧特性を温度の関数とみたときに、各温度について定義できる特徴的な電流密度であれば何でも良く、その温度依存性を何らかの方法で評価すれば $\nu(z-1)$ が得られる。通常は、液体状態で電流-電圧特性が線形から非線形にクロスオーバーする電流密度 J_{nl} をとる。液体状態では、低電流領域で線形抵抗が現れ、 $\rho_{lin} = |T - T_g|^{v(z-1)}$ のように温度変化することから $\nu(z-1)$ が得られる。以上から、電流-電圧特性の温度依存性を測定することによって T_g 、 ν 、 z を決定できる。Koch 等は YBCO 薄膜の電流-電圧特性を測定し、図 2-22 のような特性を得た[54]。両対数でプロットすると、ある温度 T_g を境に高温側で正曲率のカーブ、 T_g 以下で負曲率のカーブとなり、それぞれが磁束液体と磁束固体に対応すると考えた。そこで、磁束ガラス-液体転移理論に基づいてデータを解析すると、上述の J_{nl} 、 ρ_{lin} の振る舞いが観測され、 T_g 、 ν 、 z を決定して (2-30) に従ってスケールプロットすると図 2-23 のようにすべてのカーブが2本のマスターカーブ上にスケールすることを示した。さらに、臨界指数の値は $\nu \sim 1.7$ 、 $z \sim 4.8$ で磁場の値によらずほぼ一定であり、スケール関数もユニバーサルになっていることを見いだした。磁束クリープ理論では、式 (2-25) から分かるように、電流-電圧特性は常に正曲率であり、特徴的な電流のスケールは $\sim 1/T$ のように変化する。また、一般的にスケール則は期待できないため、Koch 等のデータは2次の相転移である磁束ガラス-液体転移の存在を強く示唆するものであると考えられた。この後、類似の方法で、YBCO 薄膜[55~63]・単結晶[64~67]、BSCCO-2223 薄膜[68,69]、Tl系-1223、2223[70]など磁束ガラス-液体転移の存在を支持するデータが数多く報告された。

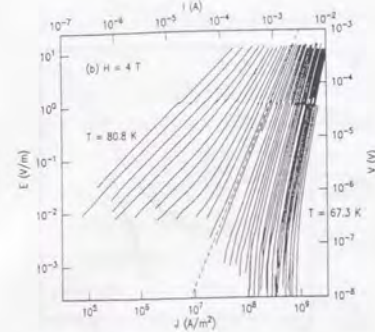


図 2-22 Koch 等が YBCO 単結晶薄膜で得た電流-電圧特性[54]。磁場 4T。

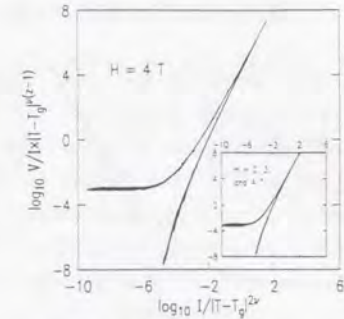


図 2-23 Koch 等が発見した電流-電圧特性のスケールリング[74]。

§ 2.2.6 磁束ピン止めに基づく解釈

Koch 等の報告をはじめ、多くのデータが磁束ガラス-液体相転移の存在を示唆しているように思われるが、その根拠は温度の関数として測定した電流-電圧特性がある温度以下で負曲率になることとスケール則を示すということだけである。

この問題について、まず Griessen はピン止めエネルギーが単一の値ではなく分布をもっていれば負曲率を説明でき、Koch 等のデータの定性的な性質を説明できることを示した[71]。また、Zeldov 等はピン止めポテンシャルが電流密度に対して対数関数的な依存性をもつ可能性を電気抵抗の温度依存性から導き、電流-電圧特性がやはり Koch 等のデータと定性的に一致することを報告した[72]。さらに、Coppersmith 等は、ピン止めポテンシャルが $(T_c - T)^{2.5}$ のように変化するとし、磁束クリープから磁束フロー状態への遷移領域を使えば図 2-24 のように電流-電圧特性のスケール則を模擬的に再現できることを示し、Koch 等のデータは磁束ガラス-液体転移の存在を結論づけるものではないと主張した[73]。これに対して、Koch 等は Coppersmith 等が用いたピン止めポテンシャルの温度依存性は急すぎることを、 z の値が大きすぎることを理由に、実験データを定量的に説明するものではないと反論をした[74]。その後、Griessen と Coppersmith 等のアイデアを融合し、Matsushita 等はピン止めポテンシャルのエネルギー分布を考慮した磁束クリープモデルを用いて電流-電圧特性のスケールリングが同様に導かれ(図 2-25)、分布の幅が大きいほど z の値を小さく

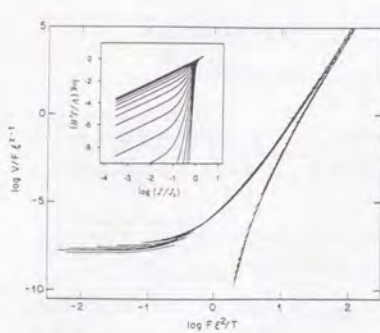


図 2-24

Coppersmith 等が磁束クリープと磁束フローのモデルで示した電流-電圧特性のスケージング [72]。

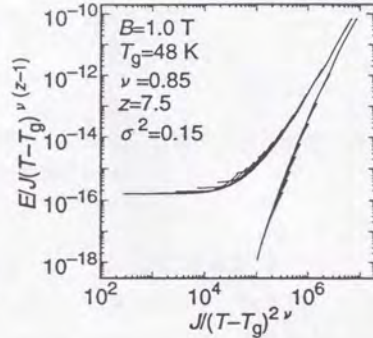


図 2-25

Matsushita 等がピン止めエネルギーの分布を考慮して導いた電流-電圧特性のスケージング [75]。

とれることを示した [75]。これらのモデルはスケージングを説明するだけなら相転移を持ち出さなくとも可能であることを主張するが、現状では、実験が行われている電圧スケールに合わせた計算を行っているわけで、もっと低電圧領域まで計算すれば低電流側の線形なテールが現れる。従って、スケージングは電流-電圧特性のある限られた範囲を観測していることに起因する見かけのもので、その範囲を低電流・低電圧側にずらせば見かけ上の転移温度は低温側へシフトすることになる。このような問題があるものの、磁束系の弾性相関距離が発散していることを支持する実験結果もなく [76]、相転移の有無をめぐる論争はまだ決着がつかない。

§ 2.3 多結晶高温超伝導体の性質と高温超伝導線の現状

本節では、高温超伝導体を液体窒素温度でのパワー応用に使用するために不可欠である線材化に関する現状を概観する。高温超伝導体の単結晶は大型化の努力により数 cm 程度のディメンションを持つまで発展している [77] のもの、パワー応用に必要な数百 m から km オーダーにするのは現実的に不可能であると考えられる。長い線材は程度の差はあれ基本的に多結晶体になっている。従って、粒界の効果のために諸性質が単結晶とは異なる可能性があるが、まだ明確な答えはない。同時に、パワー応用では、超伝導線材がフレキシブルであることが要求され、材質が基本的に金属であった従来型超伝導体ではあまり大きな問題ではなかったが、高温超伝導体はセラミクスであるため、このことは非常に大きなハードルであると考えられた。この問題は、金属との複合化や薄膜を線材化することによりほぼクリアされている。

以下の各小節で関連する事項を整理する。

§ 2.3.1 結晶粒界での弱結合と臨界電流密度

Nb₃Sn などの材料では、結晶粒界が磁束のピン止めに有効に寄与し、臨界電流密度を向上させるのに有効であった [78]。YBCO が発見されて間もなくスパッタリング法などによって薄膜が作られ、液体窒素温度での臨界電流密度が 10⁶ A/cm² オーダーと従来型材料に匹敵する数値を示し、通電性能の面からも期待が持たれた。しかし、YBCO を焼結して作製したバルク材では臨界電流密度が数百 A/cm² 程度にしかならず、結晶粒界の存在は通電電流密度を確保するのに致命的であるとの認識が広まった。この問題は弱結合 (weak link) と呼ばれる。定性的には、高温超伝導体のコヒーレンス長が数 nm と極端に短く、また、結晶粒界には反応の副生成物として絶縁体の酸化物が形成されやすいといった理由により、粒界での超伝導の劣化の度合いが大きすぎて、磁束のピン止めとして作用するよりも、結晶粒同士がコヒーレントにつながることを妨げてしまうと考えられる。

このことを系統的に調べたのは IBM の Dimos、Chaudari 等のグループであった。彼らは、結晶軸の傾いた双結晶の基板の上に YBCO の薄膜を形成して、c 軸の方向は一致しているが a b 軸が傾いて接合している状況を実現し、臨界電流密度が a b 軸の不一致の角度とともにどのように低下するかを調べた [79, 80]。結果を図 2-26 に示す。縦軸は単一の結晶粒の中の臨界電流密度によって規格化されている。10 度程度の角度で臨界電流密度が約 1 桁低下し、20 度程度で飽和して約 1/50 の臨界電流密度となる。このことから、YBCO においては結晶

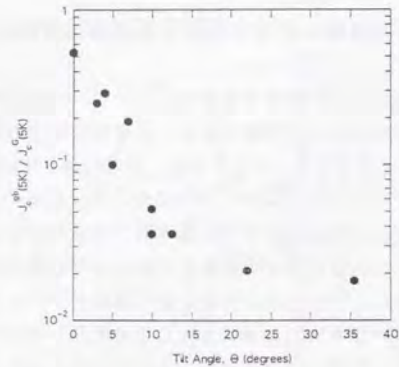


図2-26 YBCO-bicrystalの粒界の臨界電流密度とa・b軸の不整合角度の関係[79]。

軸の方向を極力揃えて、単結晶的に結晶粒が接合している状況を実現することが高臨界電流密度の線材を実現するために必要であると考えられている。一般的に、異方性のためにc軸方向の臨界電流密度はa・b面内のそれよりも小さく、焼結体のように3次的に結晶粒の方向が分散している状況では、さらに、臨界電流密度の低下は著しいと考えられる。

同じ研究がTl系でも行われており、類似の結果が得られている[81]。後述のようにBi系2223相を用いた線材の研究が幅広く行われているが、この材料に関する実験はこれまでのところ存在しない。その理由は、良質の薄膜を作製するのが非常に困難であること、未だ単結晶が作製されていないことに起因すると考えられる。線材ベースの研究では、YBCOに比べて弱結合の問題が小さいことは確実であり、比較的大きな臨界電流密度を得やすいと考えられている。

§2.3.2 線材化プロセス

現在、液体窒素温度でパワー応用に適用するための線材化の研究は、主としてYBCOとBi系2223相について行われている。

(a) YBCO系

当初精力的に試みられたのはYBCOを中心とした溶融凝固法である[82~85]。溶融状態にYBCOを温度勾配下で徐冷すると試料の長さ方向にa・b面が揃った組織を作ることができ、 $10^4\text{A/cm}^2 \sim 10^5\text{A/cm}^2$ の臨界電流密度が得られることが示された。この研究に関連して、YBCOでは双晶境界、非超伝導析出物、転位、層状挿入欠陥などがピン止め点として有効に作用していることが明らかとなった。

実際、上記の臨界電流密度はバルク単結晶よりも大きな値である。薄膜で得られている 10^4A/cm^2 以上の大きな臨界電流密度も非常に高濃度で存在する欠陥によってもたらされていると考えられている。溶融凝固法は、長尺化が困難であること、フレキシブル化が期待できないことなどの理由で線材化には適さないプロセスであることがすぐに認識されたが、強力永久磁石や磁気浮上システムの応用[86,87]、電流リードへの適用などをターゲットに研究が進められている。

YBCOの線材化では、結晶組織中に高臨界電流密度に不可欠なピン止めを導入することは特に問題がなく、結晶を配向化して弱結合の影響をできるだけ小さくすることがポイントとなる。そこで考えられたのが、薄膜を長尺化することであった。線材プロセスとして有効であるためには、成膜速度が速いことが重要な要素である。これには、レーザーアブレーションやCVDが適している。線材をフレキシブルにするためには基板に金属を使用する必要がある。上記の薄膜プロセスでは比較的低温で成膜が可能であるが、それでも $500 \sim 700^\circ\text{C}$ が必要で、耐熱性に優れたハステロイ(Ni主成分の合金)が一般的に基板材料に使用されている。さらに、YBCOとの反応を防ぐためにイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が中間層として使用される。線材の構造を模式的に図2-27に示す。このようなプロセスで幅1cm、YBCOの膜厚約 $1\mu\text{m}$ の線材1mを約1時間(YSZ中間層、YBCO膜各30分)で作製でき、全長にわたる臨界電流密度 $2 \sim 3 \times 10^4\text{A/cm}^2$ が得られることがYoshida等によって示されている[88]。YSZ中間層は金属基板上に成膜することから多結晶的になっており、YBCO膜はc軸が基板面に垂直に配向しているがa軸・b軸はrandomになっている。臨界電流密度は単結晶薄膜の典型的な値 10^4A/cm^2 の1/50程度でDimos等の図2-26の結果と符合する。

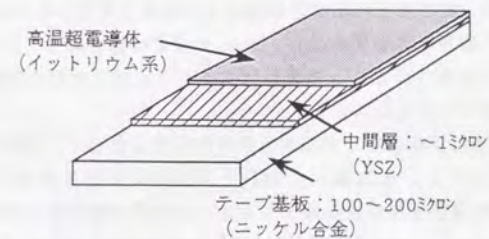


図2-27 YBCO薄膜線の典型的な構造。金属基板上にYSZパフラー層を介してYBCO膜が形成される。

さらに臨界電流密度を向上させるには、YBCO の $a \cdot b$ 軸も揃えてやる必要がある。Iijima 等はイオンビームを照射しながら YSZ 中間層を形成すると YSZ が単結晶的に 3 軸配向することを見だし、この上に YBCO を成膜することでかなりの程度 3 軸配向させることに成功した[89]。臨界電流密度も $5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ に達し、エックス線による分析で $a \cdot b$ 軸の方向のずれが最大 5 度程度で、やはり、Dimos 等の結果によって理解できる。最近では、Wu 等が同様の方法で 10^6A/cm^2 以上の臨界電流密度を報告している[90]。この方法のエッセンスはイオンビームの照射によって特定の結晶方位の YSZ 粒のみを基板に到達させ、YSZ の 3 軸配向を達成したことにある。しかし、逆にこのプロセスのため YSZ 中間層を形成するのに長時間を要し、実用的には問題がある。Fujino 等は Yoshida 等の方法を発展させ、イオンビームを使用しない方法で 3 軸配向に成功し、1m 長で $1.5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ を達成している[91]。長さで臨界電流密度の積を線材性能の目安にするとこのデータが YBCO 線材のトップデータである。

これまでの結果を総合的にみると、YBCO の場合 $a \cdot b$ 軸も配向させることで臨界電流密度を単結晶のそれに近づけることが可能であり、実用的なプロセス速度を出すこと、長尺化することを同時に達成していくことが今後の課題となっている。

(b) Bi 系

当初は、単結晶の合成も比較的簡単な 2212 相が取りあげられ、溶融法を取り込むことで結晶の配向化もうまくいくことが分かり、線材化の研究が行われた。しかし、わずかな磁場の存在でも臨界電流密度の低下が著しく、30K 以上の温度では実用上要求される性能をもたせるのが困難であることが分かってきた。Bi 系 2212 相は異方性が極めて大きく 2 次元性が強いいため磁束のピン止めに不利で、熱揺らぎの効果を強く受ける。このため前節で議論した不可逆磁場、あるいは、磁束系の相転移温度が他の系に比べて著しく低いことが明かとなった[92]。この材料は 30K 以下の不可逆磁場以下の領域で使用すれば数 10 テスラの高磁場でも高い臨界電流密度を示し、NbTi を凌ぐ性能を持つことが報告されている。従って、液体ヘリウム、あるいは、ヘリウムガス冷却の高磁場マグネットなどへの適用が期待されている。

一方、2223 相は単相試料を合成する条件が非常に厳しく、当初は敬遠され気味であった。しかし、住友電工が銀シース線材により液体窒素温度で $5 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 以上の臨界電流密度を報告すると、全世界で精力的に研究が進められるようになった[93]。この方法の特徴は銀の鞘の中に超伝導体を封入し、圧延と熱処理によりテープ状に加工しながら配向した組織を作り出すことである。詳細は不明であるが銀と高温超伝導体との相性がよく、銀の存在により組織の配

向化が促進されると考えられている。銀によってくるまれているため、厚さ 50 μm ほどの板状の超伝導体コアがある程度塑性変形できるようになっている。さらにフレキシビリティを増すために、現在では多芯線にするのが普通である。より薄く (10~20 μm 程度) より幅の狭い超伝導体コアが銀にとりまかれるため塑性変形できる領域が広がることになる。銀シース法の利点の一つに長尺化が比較的容易であることがあげられる。既に 100m~1km の線材が作製されており、臨界電流密度も短尺の単芯線材より若干劣るものの 10^4A/cm^2 以上の値が得られている[94]。線材の中の超伝導体は薄い板状の結晶粒が折り重なっているような組織になっており、基本的に多結晶であるが、YBCO で問題になるような weak link の問題は深刻ではないらしい。ちなみに YBCO を用いた銀シース線材では臨界電流密度は 10^3A/cm^2 程度止まりである。銀シース線材は現状でもある程度大量生産が可能であることから、マグネットや超伝導ケーブル用の大電流超伝導体などの試作が行われている。

実用化に必要な電流密度は応用によって異なるが、電力ケーブルへの応用は 0.1~0.2T 程度の低磁場でよいいため、磁場に弱い高温超伝導の応用としては適していると考えられている。しかしながら、高温超伝導電力ケーブルの実現には最低 10^5A/cm^2 の臨界電流密度が必要であるとされており、従って、あと 1桁程度臨界電流密度を向上させることが必須である[95,96]。それには何かピン止め点を入れてやる必要があり、今後の大きな課題である。

第3章 直流輸送特性に関する実験結果と議論

§ 3.1 実験の諸元

§ 3.1.1 実験の概要

本章では、未だその本質が明らかになっていない高温超伝導体の混合状態について、材料を線材化して多結晶的にした場合、これまでに単結晶試料で観測されてきた現象がどのように変化するかを調べることによって、混合状態の性質に関する一般的な知見を得るとともに、多結晶的な線材の性質を議論する。本研究では、代表的な高温超伝導線材を含むいくつかの試料に対して、磁場下の超伝導転移を電気抵抗をもとに調べるとともに、混合状態の解析に強力な手段となる電流-電圧特性を詳細に測定した。これらのデータについて、§ 2.2 で述べた磁束ガラス-液体転移モデルや磁束の depinning モデル等に基づいて議論する。

§ 3.1.2 実験に用いた試料

本研究で対象としたのは、YBCO の単結晶薄膜 (c 軸が膜面に垂直)、c 軸配向多結晶薄膜、無配向焼結体と、Bi-2223 系の銀シース線 (ほぼ c 軸配向した多結晶)、多結晶厚膜である。YBCO、Bi-2223 系について、それぞれ将来パワー応用線材として有望であると考えられている c 軸配向多結晶薄膜ならびに銀シース線材を取り上げ、特性を比較するために単結晶薄膜や焼結体も測定の対象としている。Bi-2223 系については、単結晶薄膜が数ヶ所の研究機関でのみ得られている段階であり、本研究ではとりあげていない。その他関連する性質を評価するために、YBCO 系の焼結体については SQUID による直流磁化測定を行った。

各試料の基本的な諸量について以下に述べる。

(a) YBCO 単結晶薄膜・c 軸配向多結晶薄膜

YBCO 系の薄膜試料はレーザーアブレーション法によって作製した。成膜装置の概念を図 3-1 に示す。YBCO 焼結体のターゲットにエキシマレーザービームを照射し YBCO を飛散させ、プラズマとよぶ一種のプラズマを形成する。これを所望の基板に導くことにより薄膜を形成する。成膜チャンパーの雰囲気や基板の温度が重要なパラメーターとなる。単結晶薄膜の形成には MgO(100) 単結晶基板を使用し、c 軸が基板面に垂直に配向した試料が得られる。多結晶薄膜は前章で述べた実用超伝導線材の開発で使用している手法によるものであ

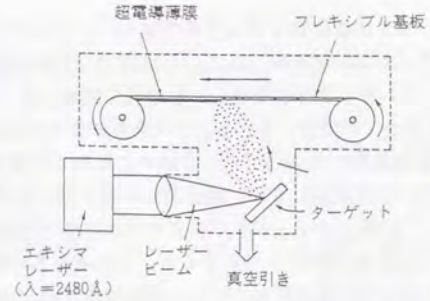


図 3-1 レーザーアブレーションによる線材製造プロセスの概念図。

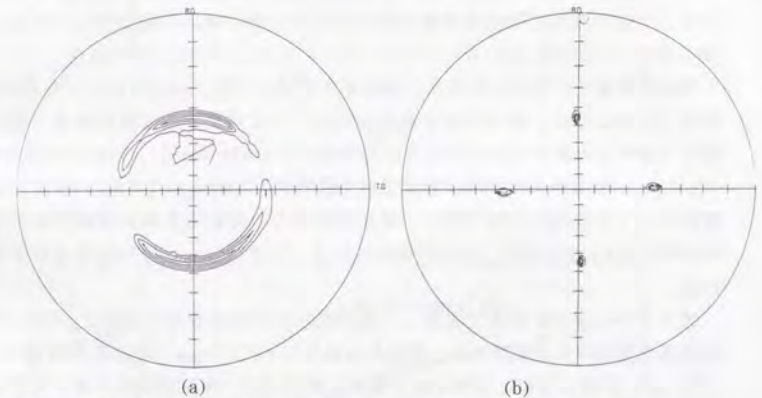


図 3-2 YBCO 薄膜の配向の様子を示す (103) X 線極点図。
(a) c 軸配向多結晶薄膜、(b) 単結晶薄膜。

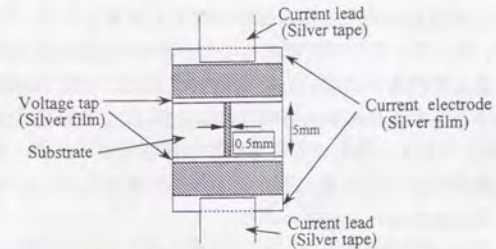


図 3-3 直流通電用にストリップ加工した YBCO 薄膜試料。

る。すなわち、あえて多結晶薄膜を作ったのではなく、フレキシブル化かつ長尺化が可能であるプロセスの結果得られている典型的な多結晶薄膜を対象に研究を行った。線材をフレキシブルにするため基板には厚さ $200 \mu\text{m}$ 程度の Hasteloy (ニッケル系合金) を使用している。Hasteloy を 500°C 以上に加熱した状態で直接 YBCO を成膜すると Ni が YBCO 膜中に拡散して特性を低下させることが知られている。このため、まず、鏡面状に研磨した Hasteloy の上にレーザーアブレーションによってイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の膜を厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度成膜し、その上に YBCO を成膜する。この場合も c 軸が基板面に垂直になるが、a・b 軸がどの程度配向するかは中間層の YSZ の配向度合いによって決まる [89,91]。ここでは中間層の YSZ が無配向の条件で成膜しており、a・b 軸の方向がランダムになっている。図 3-2 に (103) 軸のエックス線極点図を示す。比較のために単結晶薄膜の極点図を示すが、結晶の配向度合いに大きな差があることがわかる。

直流通電特性の評価のために、試料をストリップ状 (幅 $500 \mu\text{m}$ 、長さ 5mm 、程度) に加工した。試料形状の概要を図 3-3 に示す。液体窒素温度、自己磁場下で測定した臨界電流密度は単結晶薄膜で $1.1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 、多結晶薄膜で $2.0 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ が得られた (臨界電流の決定基準: $1 \mu\text{V/cm}$)。これらの値は YBCO 薄膜として典型的なものであり、単結晶薄膜と c 軸配向多結晶薄膜の臨界電流密度の比は約 50 であることを示唆する図 2-28 の Dimos 等の結果と符合する [79]。

図 3-4 にゼロ磁場下で測定した電気抵抗率の温度依存性を示す。93K の常伝導電気抵抗率を比較すると、多結晶薄膜では $95 \mu\Omega\text{cm}$ 、単結晶薄膜では $160 \mu\Omega\text{cm}$ と多結晶薄膜の方が小さい結果が得られた。常伝導抵抗の温度依存性は 110K 以上でほぼ linear であり、 0K まで linear に外挿すると単結晶薄膜ではほぼ原点に外挿されるが、多結晶薄膜では有限の電気抵抗率 $\sim 20 \mu\Omega\text{cm}$ が残る。高温超伝導体の intrinsic な性質としては T-linear の常伝導電気抵抗率は $T=0$ まで外挿され、多結晶試料では結晶粒界の効果で有限値のバイアスがのると考えられている。従って、ここでの観測はごく一般的な性質であると考えられる。単結晶薄膜で抵抗率が高いのは、 MgO 基板上的 YBCO 薄膜では基板との界面に絶縁層が形成されるためであると推測される [97]。この絶縁層は基板から Mg が拡散して YBCO 中に入り込むために形成されると考えられている [97]。この効果を考えると実効的な YBCO 膜の厚さは $10\sim 30\%$ 程度小さいと考えられ、従って、抵抗率も同程度小さい可能性がある。

臨界温度の定義は次の方法によった。図 3-5 に示すように、常伝導抵抗率を T-linear に外挿した直線と転移領域を延長した直線の交わる温度を T_c^{on} 、電気

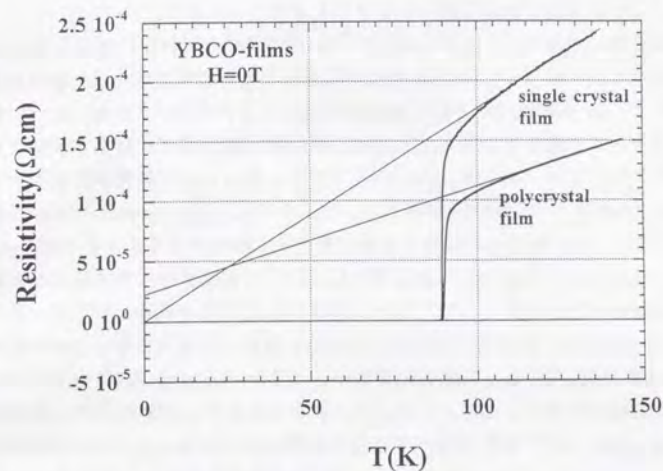


図 3-4 YBCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性。

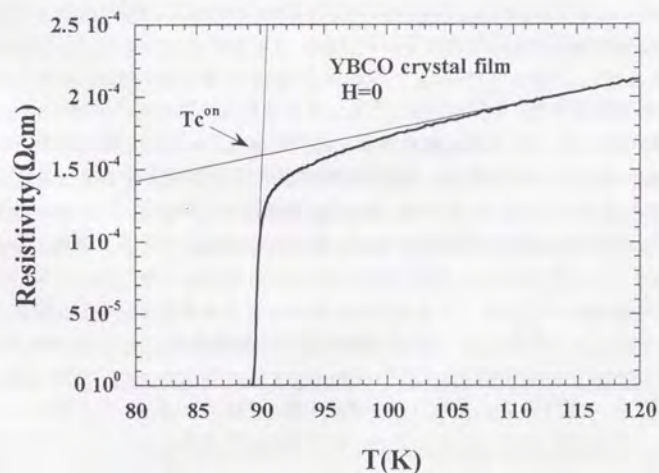


図 3-5 超伝導臨界温度 T_c^{on} の定義方法。

抵抗率が $10^{-8} \Omega \text{ cm}$ となった温度を T_c^{zero} 、両者の抵抗率の 1/2 になる温度を T_c^{mid} とする。これらの値と上述の諸元をまとめて表 3-1 に示す。

薄膜の臨界温度は YBCO の単結晶試料や後述の多結晶試料の典型的な値 92~93K に比べて 2~3K 低い。一般に高温超伝導体の臨界温度はキャリア濃度によって変化し、 T_c を最大にする最適濃度が存在するとされている[98]。YBCO 系の場合はキャリア濃度をコントロールするのは酸素量であり、酸素が欠損するとキャリアであるホールを取り去ることになり、低キャリア濃度側にシフトする。元来、薄膜のプロセスでは酸素が十分に入りにくく、as-grown の YBCO 膜は T_c が低いため、酸素中の熱処理で酸素を十分に吸収させることで本来の T_c を回復させる手法をとるのが一般的である。それでも薄膜では単結晶ほどの臨界温度は得られておらず、ここで用いた試料の臨界温度は薄膜としては一般的であるといえる[99]。その原因は不明であるが、薄膜中には単結晶やバルク焼結体の結晶粒には存在しない高密度の欠陥が入っていると考えられている。一部は高分解能電子顕微鏡などによって正体が分かっており、薄膜形成時に生成する螺旋型の転位[100]や積層欠陥はその代表的なものである。これらの欠陥による磁束のピン止めが薄膜の高臨界電流密度に重要な寄与をしていると考えられている。これらの欠陥がまた、薄膜で臨界温度が低いことの原因である可能性がある。また、すでに述べたように、基板物質の拡散や、さらに、基板との格子不整合による残留歪みと、それによってもたらされる圧力効果などが、 T_c が若干低い有力な原因と考えられている[99]。

(b) YBCO 多結晶試料

本研究で用いた YBCO 多結晶試料は、ほぼ stoichiometric な組成を持ち、焼成方法も一般的なものである。通電測定時の測定電場限界を向上させるため、図 3-6 に示すようにミアング状に加工し、電圧タップ間距離を 85mm と大きくとる工夫をした。試料の幅は 1.74mm、厚さは 1.12mm である。本来、長い試

表 3-1 YBCO 薄膜の諸元と臨界温度。

試料	膜厚	膜幅	J_c (77K, 0T)	T_c^{on}	T_c^{zero}	T_c^{mid}
単結晶薄膜	0.82 μm	0.53mm	$1.1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$	90.1K	89.1K	89.7K
多結晶薄膜	0.80 μm	0.55mm	$2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	91.2K	89.2K	90.4K

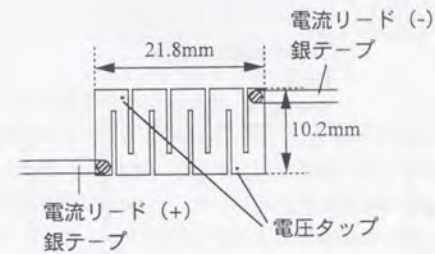


図 3-6 YBCO 多結晶試料の形状。

料を用いるべきであるが、測定系のスペースや磁場の空間的な均一性を考えるとコンパクトである必要があるため、このような試料形状を採用した。図 3-7 に 10mA ($\sim 0.5 \text{ A/cm}^2$) の電流を通電して測定したゼロ磁場での電気抵抗の温度依存性を示す。抵抗が超伝導転移直上の 15% 程度のところから低温側にブロードなテールを持つ点特徴的であり、多結晶性の現れであると考えられる。図 3-5 と同様の方法で T_c^{on} 、 T_c^{zero} 、 T_c^{mid} を定義するとそれぞれ 92.4K、87.19K、92.0K となり、この T_c^{on} は YBCO 系の最適キャリア濃度の値と一致しているといえる。この 2 段階転移において、はじめの急峻な転移は単結晶になっていると考えられる YBCO 粒の超伝導転移に対応し、一方、ブロードな転移は結晶粒間の粒界の部分が超伝導転移する領域に相当すると考えられる。結晶粒間は Josephson 結合によって超伝導化すると考えられている。 T_c^{on} から超伝導オーダーパラメーターが巨視的に成長して結晶粒内の位相のオーダーを形成するが、この温度ではまだ結晶粒間は常伝導状態にある。温度の低下に伴い、超伝導粒内のオーダーパラメーターの振幅が増大するとともに、粒間の Josephson 接合が急速に成長する。この過程は超伝導状態の粒界部分への染みだしによって生じると考えられ、超伝導状態の非局所性と深く関わった現象である。染みだしの大きさは粒界が金属的であるか半導体的であるか、キャリアの濃度がどれくらいであるかなどによって決まる[2]。温度が十分に低くなり、Josephson 接合のエネルギーと熱エネルギー kT が同程度になると試料を構成する結晶粒が全体として位相の秩序をもった単一の超伝導領域として振る舞うようになる。その目安が T_c^{zero} である。この温度は測定に用いる電流密度にも敏感に依存し、大きな電流密度ではさらに低温側にテールが広がる。この試料の自己磁場下での臨界電流密度は 180 A/cm^2 (液体窒素中) であった。

図 3-8 に同一試料の一部分 ($1.74 \times 1.12 \times 7.20 \text{ mm}^3$) を SQUID で計測した

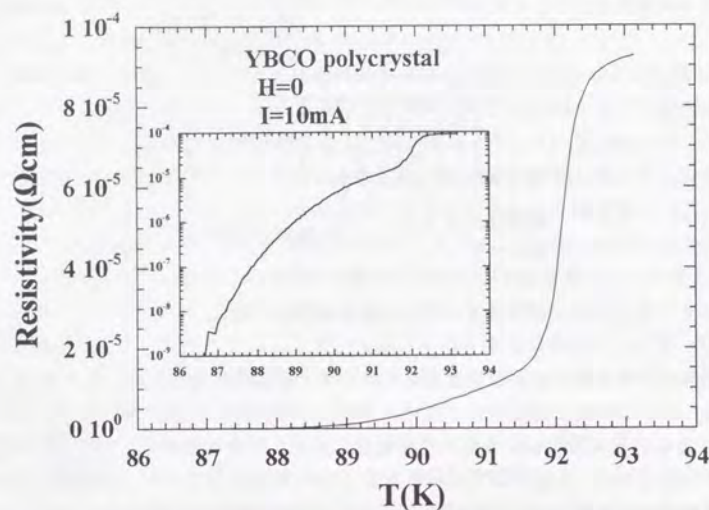


図3-7 YBCO多結晶試料の電気抵抗の温度依存性。

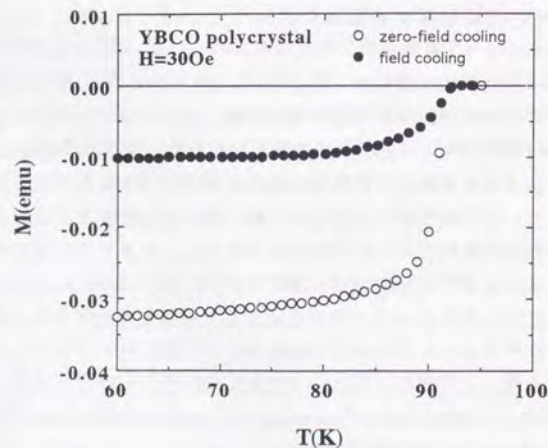


図3-8 YBCO多結晶試料の磁化の温度依存性。

磁化の温度依存性を示す。測定に用いた磁場 300e は最も長い辺に平行にかけた。反磁性の開始する温度は約 92K で、 T_c^{0T} とよく一致している。

(c) Bi-2223 系銀シース線材と多結晶厚膜

Bi-2223 系は生成する温度領域が極めて狭いため単相試料が得にくく、微妙な温度コントロールが要求される。単結晶は作製されておらず、数例単結晶薄膜を作製した報告があるのみ[101]で、物性研究も多結晶体が中心であった。この中において、銀シース法によるほぼ c 軸が配向した線材は液体窒素温度でも臨界電流密度が高く、実用線材の観点から世界中で幅広く研究された[93,102~107]。この系の材料的な大きな特徴は、化合物としての組成は Bi: Sr: Ca: Cu=2:2:2:3 と考えられているものの、これからずれた組成でもエックス線レベルの分析では単相の試料が得られてしまうことである。すなわち、陽イオンサイトに欠陥や置換をかなりの程度許容できるものと考えられる。実用材料では、試料の純粋さではなく臨界電流に重点がおかれるために、膨大な試行錯誤によって臨界電流を高くとれる組成を選択することとなる。まず早くから判明したのは Pb を一部 Bi のかわりに導入することで単相試料が格段に得られやすくなることで、現在では高特性の線材の合成には不可欠となっている。本研究で使用した銀シース線は住友電気工業(株)より提供されたものであり、臨界電流の観点から世界最高レベルのものである。銀シース線は、まず Bi-2223 相を全く含まない原料を銀パイプの中に封じ込め、伸線加工によって線の断面積をおとしながら長くしていく。1mm φ程度の径になった段階でテープ状に圧延処理し、以降、圧延加工と熱処理を数回繰り返すことにより厚さ 150~300 μm 程度の線材とする。このとき、中の酸化物コアはその約 1/3 程度の厚さをもつ、非常にアスペクト比の大きな楕円形状をしている(§4.2.2、図4-5参照)。

実験に用いた試料は $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の組成をもち、厚さ 220 μm、幅 3.0mm、長さ 70mm、内部の超伝導体部分は厚さ 70 μm、幅 2.5mm となっている。測定の電圧端子間隔は 15.2mm にとった。液体窒素中、自己磁場下で測定した臨界電流は 27.5A (臨界電流密度 $2.0 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 、決定基準 1 μV/cm) であった。常伝導状態やコアの抵抗が大きいと銀の抵抗を観測することになり、測定領域が著しく制限される。コアの抵抗が十分低い状況でも銀への分流を考慮する必要がある。図3-9にゼロ磁場下で 10mA (7A/cm^2) の通電電流で測定した電気抵抗の温度依存性を示す。図中に示す常伝導状態の電気抵抗を直線近似した式

$$R(T) = (2.3725 \times 10^{-6})T - 8.4680 \times 10^{-5} \quad (3-1)$$

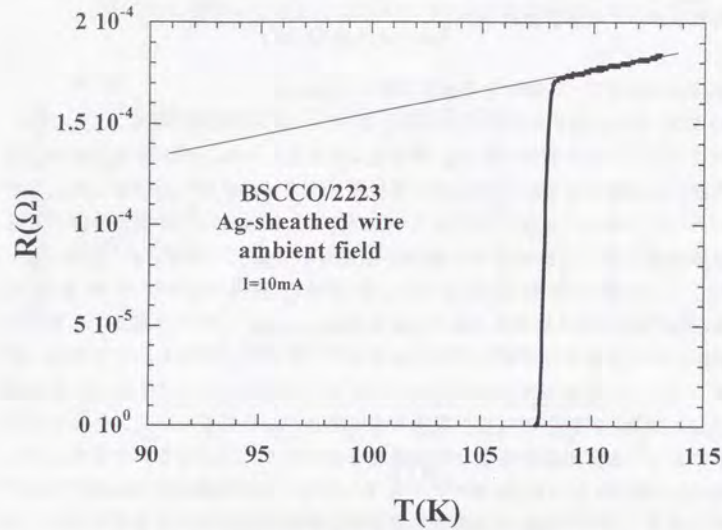


図3-9 Bi-2223系銀シース線の電気抵抗の温度依存性

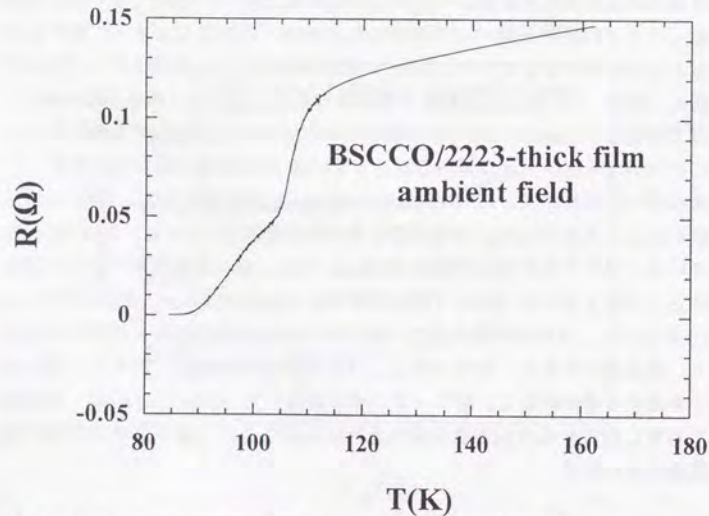


図3-10 Bi-2223系多結晶厚膜の電気抵抗の温度依存性 (I=10μA)。

を銀の抵抗としてデータの補正に使用する。 T_c^{zero} は107.69Kであった。

厚膜試料は、多結晶 MgO 基板上に有機溶剤と混合したスラリー状の原料を塗布し、数段の熱処理によって有機溶剤を分解除去するとともに厚膜の形で Bi-2223 系の焼結体試料を形成するものである。エックス線回折パターンから試料は単相で、組成分析から $(\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35})\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_x$ の組成をもつ。膜厚 80 μm、幅 8.0mm で、液体窒素温度、自己磁場下の臨界電流密度は 300A/cm² であった。測定の電圧端子間隔は 9.5mm にとった。図 3-10 に電流 10 μA で測定した電気抵抗率の温度依存性を示す。基本的な振る舞いは、YBCO 系多結晶試料と同じであり、108K 付近の急峻な抵抗の低下につき低温側にテールを示す。また、後述するように、測定に使用する電流が大きくなるほどテールは低温まで伸びる。10 μA 通電時の臨界温度は $T_c^{on}=109.6\text{K}$ 、 $T_c^{mid}=104.4\text{K}$ 、 $T_c^{zero}=84.3\text{K}$ であった。

§ 3.1.3 測定装置と測定方法

磁場下の電気抵抗の温度依存性や電流-電圧特性の測定には図 3-11 のシステムを使用した。断熱層 (10⁻⁶Torr) を備えた FRP 製のクライオスタットに 8 テスラのスプリットマグネットが装備されている。この層は液体ヘリウムで冷却される。その内側に温度可変インサートが挿入される。このインサートは真空層を介して内側に試料層を有する。ニードル弁を通してマグネット層から試料層へヘリウムガスを導入し、GPIB コントロールされたヒーターによってガス温度が設定した一定値に保たれる。試料層下部のガス孔にとりつけられたカーボングラス抵抗 (CGR) 温度センサーでガス温度を測定し、ヒーターの制御に使用する。温度可変インサート上部から排気ポンプによって一定温度、一定流速のヘリウムガスフローを形成する。排気系の途中に設けられたバルブによってガス流速をコントロールできる。

試料ホルダーを温度可変インサート内に挿入すると、試料がスプリットマグネットの中央部に位置するようになっている。試料ホルダー先端部には銅のブロックがとりつけられ電流リードをかねている。表面に熱伝導率の高い絶縁体であるサファイアの単結晶板がとりつけられており、その上に測定試料を配置する。試料の温度を決定する CGR 温度計は銅ブロック横につけられた銅製のポケット内に収納されている。この全体がヘリウムガスフローの中に置かれることになり、全体がほぼ同一の温度になる。CGR 温度計をサファイア板上に設置した場合との温度差は 0.1K 以下であることを確認している。

試料ホルダーには 100A までの電流を通電できる設計になっているが、ガス冷却の中で試料の温度に影響を与えない最大の電流値は 2A であることがわかっ

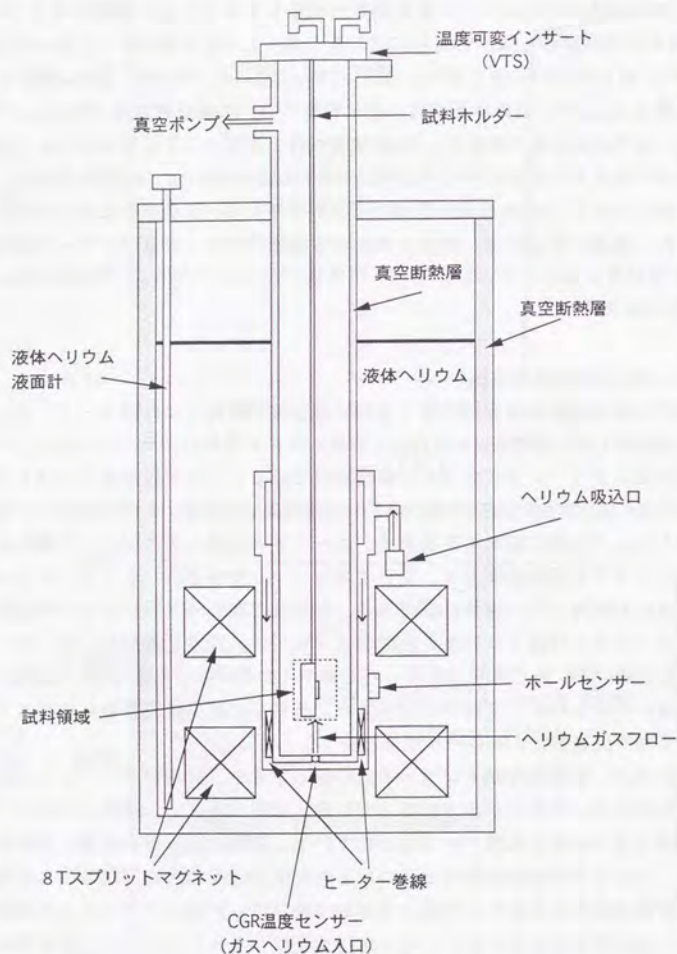


図3-1-1 直流輸送特性の測定に使用したスプリットマグネットシステム。

た。それ以上の電流値では試料ホルダーの銅ブロックが温度上昇してしまう。さらに、個別の試料に流せる電流の上限は電流端子の抵抗との関係で決まる。試料の電極は銀膜を蒸着し、熱処理することで形成している。この上に銀テープをインジウム半田によってとりつけ、ホルダーの銅ブロックに接続する。各試料での通電電流の上限値は次のように決定した。混合状態においては試料の電気抵抗は温度変化に対して非常に敏感に変化することを利用する。電流を流し、電圧を時間の関数として計測したとき、電流が十分に小さく発熱の影響がなければ試料の温度を反映する発生電圧は一定に保たれる。これに対し、発熱の影響がある場合には電圧が時間とともに上昇する。これをもとに試料に通電する最大測定電流を決定する。YBCO 多結晶薄膜と多結晶試料では、必要なデータを取得する範囲内で発熱は問題とならなかった。発熱の問題が生じたのは YBCO 単結晶薄膜と Bi-2223 系銀シース線、および、厚膜であった。YBCO 単結晶薄膜では電極の発熱の影響で 0.7A が上限となり、銀シース線ではシステムの限界の 2A が上限となった。また、厚膜試料では、電極の発熱の影響により 15mA が上限であった。以上のような配慮によって、電流-電圧特性測定中の試料の温度は $\pm 20\text{mK}$ に保たれた。

本研究においては、基本的に試料ホルダーのサファイア板に垂直に磁場をかける配置とした。この場合、大局的な電流の方向は磁場と垂直になっており、配向をもつ試料では磁場の方向が c 軸に平行となっている。

電流源にはバイポーラ電源 KEITHLEY-220 (100mA 以下)、ならびに、KEITHLEY-228A (10mA 以上) を使用した。直流電圧測定には、ナノボルトメータ KEITHLEY-182 を使用し、電圧感度は $\pm 20\text{nV}$ であった。各測定では、一定電流を試料に通電し、ナノボルトメータの時定数 (1sec に設定) より十分長い時間にわたり測定値を平均するとともに、熱起電力の影響を消し去るため電流を反転させて測定した値との平均をとった。

§ 3. 2 YBCO単結晶薄膜

§ 3.2.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移

図3-12にYBCO単結晶薄膜のデータをlinearスケール、logスケールで示す。磁場はすべてc軸に平行で、ゼロ磁場、1.05T、2.1T、3.14T、4.19T、5.13Tについて測定を行った。磁場をかけても超伝導転移のオンセットはほとんど変わらず転移幅が広がっており、optimumなホール濃度からunder-dope側で観測される高温超伝導体の振る舞いの特徴が現れている。単結晶試料の場合には、双晶の除去や酸素含有量の最適化などによって試料の質が向上するにつれて、常伝導抵抗の15%~20%の付近にkinkが現れ、低温側で電気抵抗がゼロに向かって急峻に低下することが明かとなってきている[47,108,109]。代表的な例を図3-13に示す。これが磁束格子の融解転移であると考えられている。本薄膜試料ではこのような特徴は見られず、電気抵抗は連続的にゼロに向かって減少する振る舞いとなる。一般的に薄膜ではkinkが見れない。Fendrich等は双晶を取り除いた単結晶試料に電子線を照射して欠陥を導入すると、kinkが消失することを報告している[110]。これは、欠陥を有する試料ではピン止めによってもたらされる乱雑さのため、磁束格子融解転移が消失するからであると考えられている。薄膜試料は液体窒素温度で単結晶の100~1000倍の高い臨界電流密度を有することから高密度の欠陥が存在すると考えられ、YBCO単結晶の場合同様、cleanな系でのみ観測される磁束格子融解転移が隠されてしまうと予想される。

T_c 近傍の電気抵抗は超伝導揺らきによって与えられると考えられる[111~113]。3次元の超伝導揺らきの理論によると、揺らきによって生じる電気伝導度(fluctuon conductivity) σ_f は、

$$\frac{\sigma_f H^{1/3}}{T^{2/3}} = \Xi \left(\frac{T - T_c(H)}{(TH)^{2/3}} \right) \quad (3-2)$$

のスケール則に従う[113]。ここで、 $T_c(H)$ は磁場Hにおける臨界温度であり、 $T_c(0)$ 近傍で上部臨界磁場の変化率 $-dH_{c2}/dT_{c^*}$ をfittingから求めて決定する。

Ξ はスケール関数である。YBCO単結晶の T_c 近傍の電気伝導率が上式のスケール則をみたすことがWelp等によって報告されている[114]。ここで図3-12のデータについて(3-2)式による解析を行った結果を図3-14に示す。5つのデータが単一のマスターカーブ上にスケールされていることがわかる。ここで、 $T_c(0)=89.50K$ 、 $-dH_{c2}/dT_{c^*}=2.0$ を使用した。この $T_c(0)$ は前章で決定した $T_c^{on}=90.1K$ とほぼ一致する。BCSの関係、

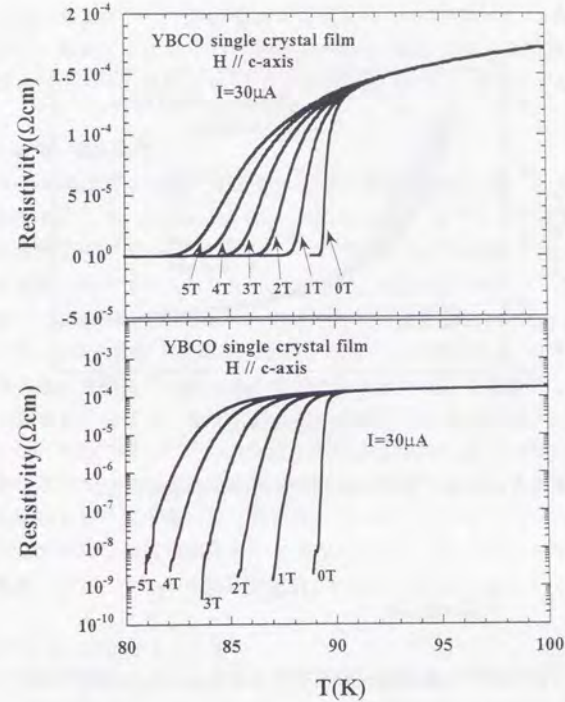


図3-12 YBCO単結晶薄膜の ρ -Tカーブ

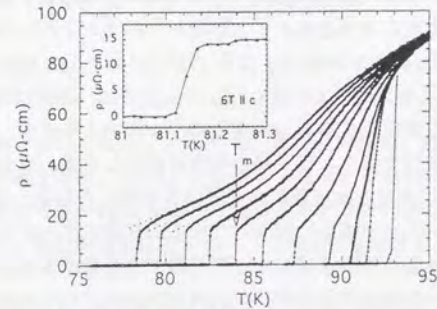


図3-13 双晶を含まない単結晶試料の ρ -Tカーブ (Kwok et al.[109])。

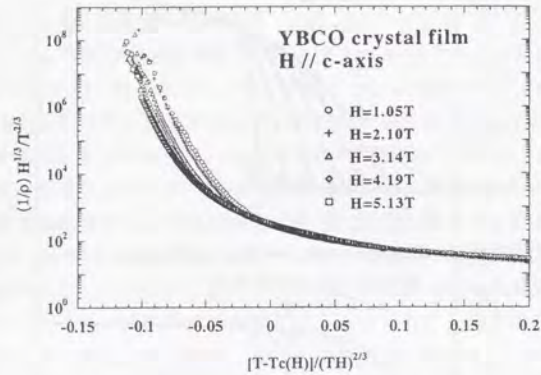


図3-14 3次元超伝導揺らぎに基づく揺らぎ伝導度のスケージング。

$$H_{c2}^{1/2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}(0)^2} = 0.7 \cdot \left(-dH_{c2}/dT\right)_{T_c} T_c \quad (3-3)$$

により、 $H_{c2}^{1/2}(0) = 125T$ 、 $\xi_{ab}(0) = 1.6nm$ が得られる。これらの値はYBCOについてこれまで報告されている典型的な値である。以上から、 T_c 近傍の電気抵抗の発生は超伝導揺らぎによるものと考えられる。YBCOの単結晶では双晶面が強いピン止め点になっていることがKwok等によって報告されており、その効果が現れるのは温度が T_c からある程度低下してからで[115,116]、抵抗転移カーブに現れるkink近傍からピン止めとして作用していることが示唆されている。Fendrich等の電子線照射の実験も、欠陥がピン止めとして作用し始めるのはkink近傍であることを支持している[110]。 $T_c(H)$ では、通常は超伝導領域が長距離秩序を形成し、常伝導核をもつ磁束の格子が形成されるが、高温超伝導体では熱揺らぎの効果が大きく、磁束線の本数に相当した量の常伝導領域と超伝導領域がdynamicに混在した状態になっていると考えられる。すなわち、超伝導オーダーパラメーターの振幅は成長しているが位相のオーダーがない状態であると考えられる。より低温領域では、磁束線がよく定義されるようになり、ピン止め点や電流との相互作用の役割が相対的に大きくなると考えられる。実際、図3-14において、低温側で揺らぎによる電気伝導度が1桁程度増大す

ると、5本の曲線がスケールからはずれてくるのがわかる。これは薄膜の中に存在する欠陥がピン止めとして作用し始めるためであると考えることができ、電気抵抗率のレベルも単結晶でkinkが観測されるレベルと符合する。

§3.2.2 電流-電圧特性

YBCO単結晶薄膜の電流-電圧特性を電気抵抗の測定と同一の5つの磁場に対して測定を行った。図3-15(a),(b)に $H=3.14T$ のデータを電界、電気抵抗率の電流密度の関数(E-J特性、 ρ -J特性)として両対数プロットで示す。測定した温度はキャプションに示した77.79K~85.40Kの各点で、温度領域に応じて0.2~0.5Kの間隔で測定した。高温領域では低電流側でOhmicな線形抵抗が観測され、高電流領域で非線形に抵抗が増大する正曲率のE-Jカーブとなる。この傾向は図の実線で示したところまで続き、それ以下の温度ではE-J曲線が上に凸(負曲率)になる。負曲率の大きさは低温ほど顕著になる。実際にデータはないが、実線で示した2つの領域を分ける仮想的なE-Jカーブは、 $E \sim J^n$ のべき乗の形になっている。これらの特徴は、§2.2.5で述べた磁束ガラス-液体転移で期待される振る舞いに一致する。他の磁場においても、図3-16に示すように定性的に同様の振る舞いが観測された。ここでは、磁束ガラス-液体転移理論に従い、データの定量的な解析を行う。

(a)磁束ガラス-液体転移の性質

磁束ガラス-液体転移は磁束系の2次の相転移であると考えられており、§2.2.5で述べたようにE-Jカーブがスケージングを示すことが期待できる。ここでその物理的な内容について詳しく見直す。

一般に2次相転移の近傍では相転移点 $T_g(H)$ 近傍で発散する相関距離 ξ_{vg} と相関時間 τ_{vg} が存在する。

$$\xi_{vg} = \xi_0 \left| 1 - T/T_g \right|^{-\nu} \quad , \quad \tau \sim \xi^z \quad (3-4)$$

ν と z が相転移の性質を表し、それぞれ、静的臨界指数、動的臨界指数と呼ばれる。磁束系の場合では、 $T \gg T_g$ ではエントロピーの効果で多数の磁束線が無秩序の液体状態にあり、 T_g に向かって温度が下がると相互作用とランダムなピン止め力の効果で短距離の位相秩序をもつdomainを形成する。このdomainのサイズが ξ_{vg} であり、相転移点 $T=T_g$ でdomainのサイズが無限大に発散して、磁束系全体が秩序をもつ固体状態になる。 τ_{vg} は相関距離内の局所的な揺らぎの減衰時間、あるいは、揺らぎの起こる時間間隔に相当するもので、磁束系が長

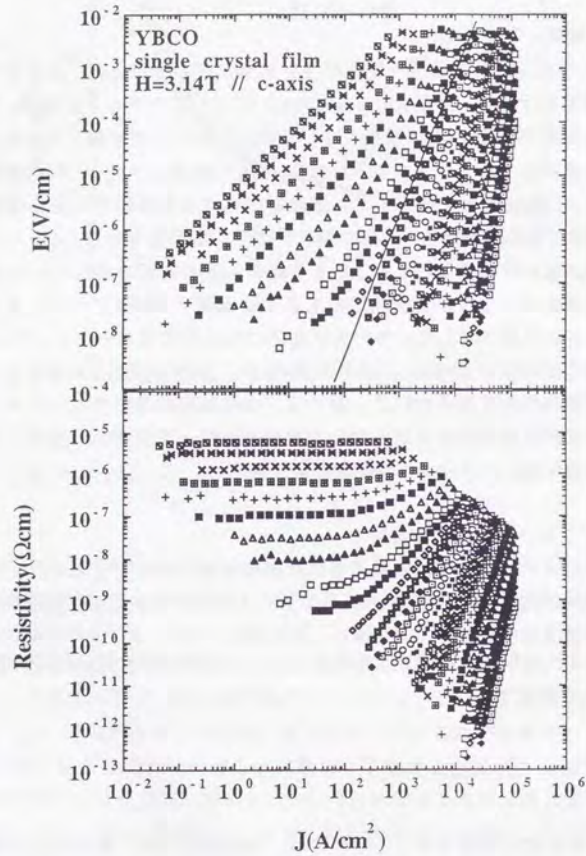


図3-15 YBCO 単結晶薄膜の E-J 特性と ρ -J 特性 ($H=3.14T$)。低温側から、 $T=76.31, 76.89, 77.36, 77.79, 78.31, 78.83, 79.32, 79.80, 80.35, 80.82, 81.11, 81.40, 81.68, 82.01, 82.30, 82.58, 82.78, 82.98, 83.23, 83.44, 83.65, 83.90, 84.13, 84.35, 84.58, 84.75, 84.98, 85.20, 85.40K$ 。実線は $T=82.82K$ に予想される仮想的な電流-電圧特性。

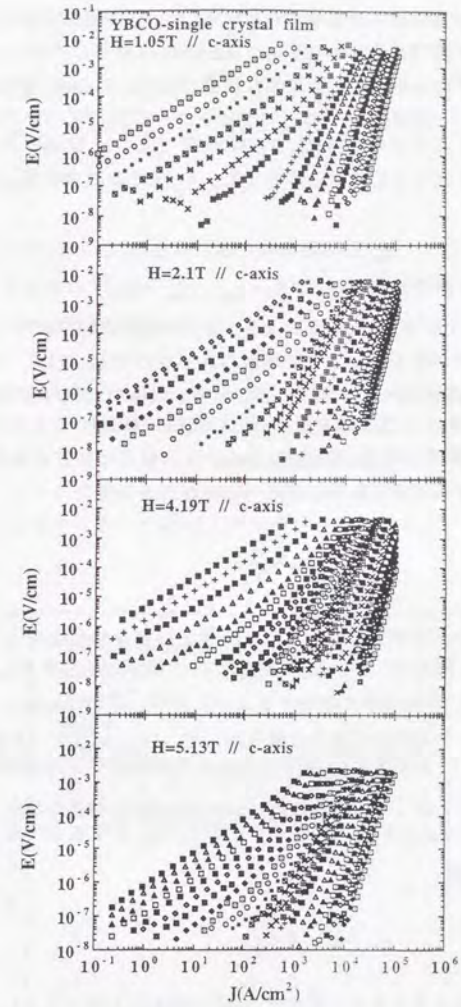


図3-16 $H=1.05, 2.1, 4.19, 5.13T$ における YBCO 単結晶薄膜の E-J 特性。それぞれ、 $T=83.40\sim 89.22K, 80.13\sim 86.95K, 74.21\sim 84.06K, 75.02\sim 82.19K$ 。

距離秩序を形成するに従い無限大に発散する。T<T_gの固体状態では、ランダムなピン止め点の影響で並進対称性をもつ Abrikosov 格子は形成されず[9]、空間的に短距離の秩序のみを有する無秩序な状態になる。Fisher はこの状態を磁束ガラス状態とよび、超伝導オーダーパラメーターの位相については長距離の秩序を持つ状態であると考えた[51]。ガラス状態では、 ξ_{vg} は熱エネルギーによって生じる揺らぎの大きさのスケールを与え、 τ_{vg} はその減衰時間のスケールを与える。

T>T_gの線形抵抗は、 ξ_{vg}^3 の相関体積の電気抵抗 R_{lin} が $1/\tau_{vg}$ でスケールすると考えられるため、線形抵抗率 ρ_{lin} は $R_{lin} \cdot \xi_{vg}^2 / \xi_{vg} \sim \xi_{vg}^{1-z}$ の形でスケールする。

§2.2.5 図2-21のように、磁束の segment の運動は磁束線のループの励起と等価である。熱エネルギーによって磁束のループが励起された(あるいは、仮想的に磁束の segment が動いた)としたとき、電流が十分大きければこのループは Lorentz 力によって成長できる。その電流の目安はループの大きさ L_j と $J\Phi_0 L_j^2 = kT$ の関係にある。左辺は、Lorentz 力によって大きさ L_j の磁束ループがもつ位置エネルギーであり、逆に、電流 J によって

$$L_j = (kT/J\Phi_0)^{1/2} \quad (3-5)$$

の大きさの磁束ループが生じてエネルギー損失に寄与すると考えることができる。J が小さく、従って、 $L_j > \xi_{vg}$ の状況では、相関した大きさ ξ_{vg}^3 の磁束線の domain が多数 L_j^3 の体積中に存在することになり、その domain はお互いに相関を持たないことから液体のように振る舞って、Ohmic な E-J 特性を与える。J が大きくなり、 L_j が相関長 ξ_{vg} 以下になると局所的なガラス相関を持った磁束線を相対的に移動することになるため、non-Ohmic な特性が現れる。従って、Ohmic から non-Ohmic のクロスオーバーは $L_j = \xi_{vg}$ となる J で起こると考えられ、その電流密度は

$$J_{nl} = kT/\Phi_0 \xi_{vg}^2 \quad (3-6)$$

となる。この J_{nl} は(2-29)式の J_{ch} と同一であると考えてよい。以上から、E-J 特性は以下のスケール則をみることが予想される。

$$E/J\rho_{ch} = \mathfrak{F}_z(J/J_{nl}) \quad (3-7)$$

(3-4~6)式を使用して、(3-8)を温度で表現すると

$$\rho_{scal} = \bar{E}_z(J_{scal}) \quad (3-8)$$

$$J_{scal} \equiv \frac{J}{T|1-T/T_g|^{2v}}, \quad \rho_{scal} \equiv \frac{E}{J|1-T/T_g|^{z(v-1)}}$$

が得られる。

(b)E-J 特性のスケールリング

(3-8)式を用いて図3-15、16のデータがスケールされるかを検討した。

スケールリングには T_g、 ν 、z の3つのパラメーターが必要となる。まず、T_g では両対数表示の E-J 特性が傾き (z+1)/2 の直線になることから、T_g と z のおおよその値を知ることができる。これを出発点に実際にスケールプロットを実施し、スケールリングが成立するパラメーターの値を決定する方式をとった。

図3-17に図3-15の H=3.14T のデータに対するスケールリングプロット

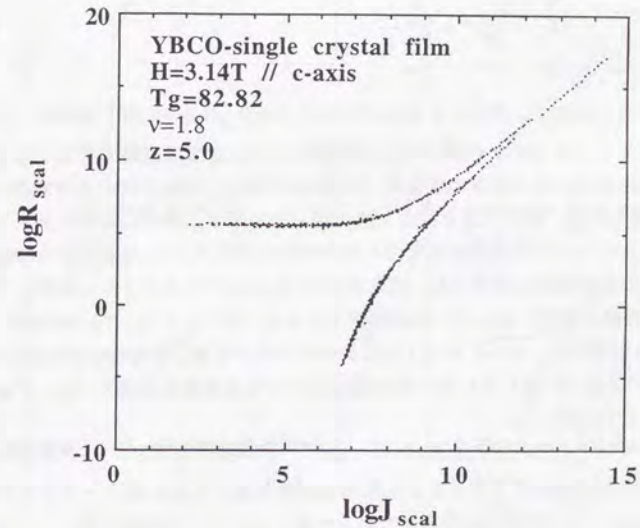


図3-17 H=3.14T の E-J 特性のスケールプロット。

の結果を示す。これは、 $T_g=82.82$ 、 $\nu=1.8$ 、 $z=5.0$ に対して得られたものである。すべてのデータがきれいに2本のマスターカーブ上にスケールされることがわかる。ここで用いた手法はスケールがうまくいくかどうかという主観的な方法によっているため誤差を評価するのが難しいが、これらのパラメータの数値をずらすとスケールがどうなるかを図3-18(a)~(f)に示した。(a)、(b)は T_g を $\pm 0.2K$ ずらしたものの、(c)、(d)は ν を ± 0.5 ずらしたものの、(e)、(f)は z を ± 0.5 ずらしたものである。これらは明らかに図3-17からみてスケールの質が低い。従って、各パラメータの値の誤差はここで変化を試みた数値以下であることがわかる。その他の磁場におけるスケールの結果を図3-19(a)~(d)に示す。同様にスケールが達成されていることがわかる。スケールに用いたパラメータの値を表3-2にまとめた。 $\nu=1.5\sim 2.2$ 、 $z=5.0\sim 7.0$ となっており、これまでにYBCO単結晶薄膜について報告されているデータ[55~63]と矛盾しない。

(c) ρ_{lin} の評価

ρ_{lin} は、測定電流が J_{nl} 以下であれば ρ - T 特性からも評価できるはずである。 ρ_{lin} の温度依存性 $\sim (T - T_g)^{\nu(z-1)}$ から

$$\frac{d \ln \rho_{lin}}{dT} = \frac{\nu(z-1)}{T - T_g} \quad (3-9)$$

が得られる。そこで、図3-12のデータから微分 $[d \ln \rho_{lin} / dT]^{-1}$ を作り、 T に対してプロットすると、スケールが成立している温度範囲で直線となることが予想される。その直線の傾きが $1/\nu(z-1)$ であり、 T 軸と交わる外挿点から T_g が評価される。図3-20に3.14Tのデータを示す。微分は隣接2データの差分の比について前後2点を含む5点の平均から計算した。直線部分が84.2K~85.6Kの温度領域に観測され、測定電流が30 μA であることから図3-15で ρ - J 曲線が線形になっている温度領域とほぼ一致している。 $T_g=82.98K$ 、 $\nu(z-1)=7.0$ が得られ、 E - J カーブのスケールから得られた $T_g=82.82K$ 、 $\nu(z-1)=7.2$ と良く一致している。他の磁場についても同様に求めた T_g 、 $\nu(z-1)$ を表3-2に記載した。

これらのパラメータから $\rho_{lin} \sim (T - T_g)^{\nu(z-1)}$ の関数型を持つとし、実験値にあうように係数を決めてプロットした結果を実験結果とともに図3-21に示す。 $10^{-8} \Omega \text{ cm}$ 代から $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 付近までよく一致していることがわかる。

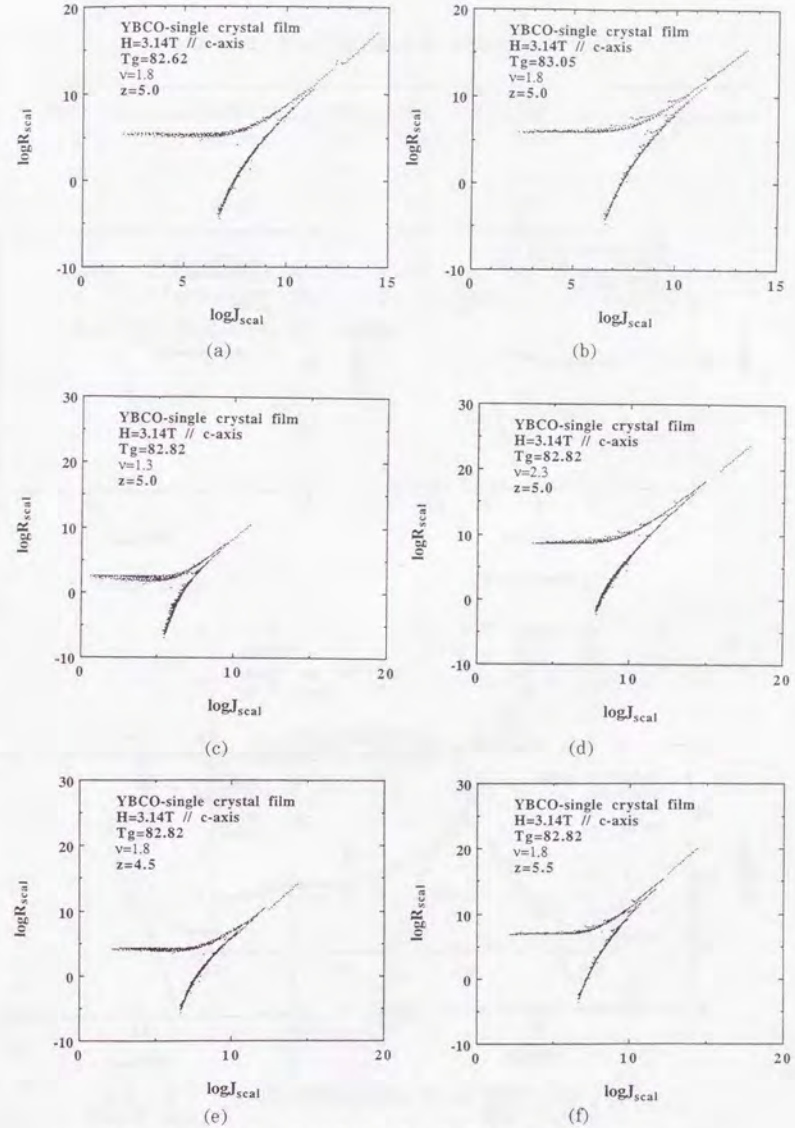


図3-18 スケールパラメーターをずらしたプロット。

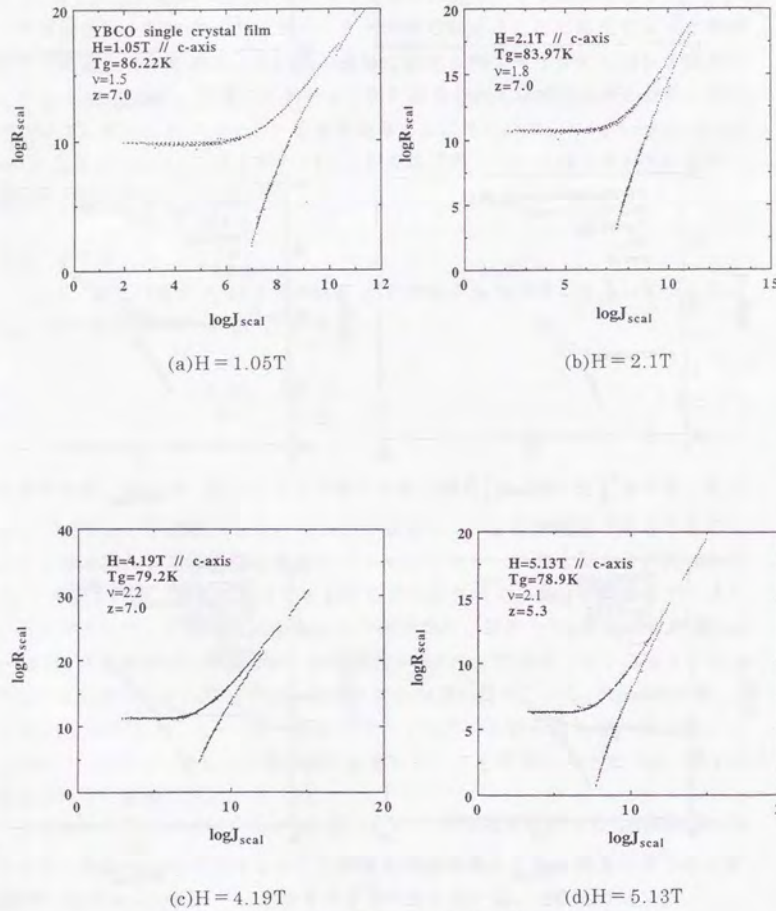


図3-19 E-Jカーブのスケーリング。

表3-2 YBCO 単結晶薄膜の転移温度と臨界指数

磁場(Tesla)	$T_g(K)^{(E-J)}$	$\nu(E-J)$	$z(E-J)$	$T_g(K)^{(R-T)}$	$\nu(z-1)^{(R-T)}$
1.05	86.22	1.5	7.0	86.24	9.84
2.10	83.97	1.8	7.0	84.11	11.04
3.14	82.82	1.8	5.0	82.98	7.01
4.19	79.20	2.2	7.0	80.42	9.46
5.13	78.90	2.1	5.3	79.90	6.21

* (E-J)はE-J特性のスケーリングからもとめた数値を表し、(R-T)は転移領域の電気抵抗の温度依存性から求めた数値を表す。

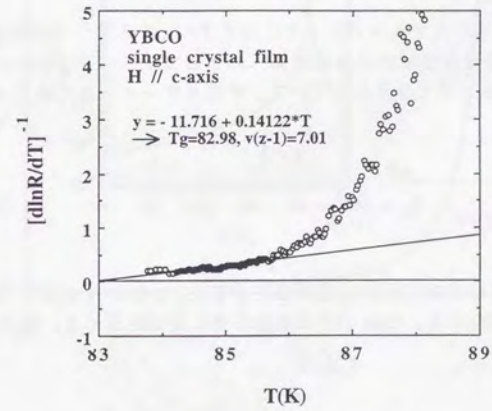


図3-20 YBCO 単結晶薄膜の抵抗率の微分プロット。

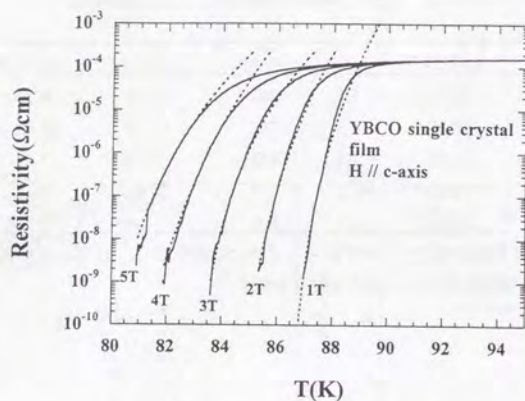


図3-21 磁束ガラス-液体転移から期待される線形抵抗のスケールリングに基づく $\rho-T$ カーブのフィッティング。

(d) 相関距離の評価

図3-17、19のスケールプロットに示す $T > T_g$ のスケール関数は低電流領域の一定値から高電流領域のベキ乗領域へのクロスオーバーを示すが、その電流値 J_{nl} は(3-6)式で与えられている。そのスケールされた値 J_0 を図からよみとれば、

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{k}{J_0 \Phi_0}} \quad (3-10)$$

により $T=0K$ における相関距離 ξ_0 を評価できる。 ξ_0 は $0.4 \sim 1.5nm$ と非常に小さな値をとることが分かる。 $H=3.14T$ の場合を例に検討を進める。 ξ_{vg} の温度依存性は、

$$\xi_{vg} = 0.6nm \times |1 - T/82.82|^{-1.8} \quad (3-11)$$

となり、これを図3-22に示す。 $\xi_{vg}(T)$ は磁束線系の温度 T における相関距離であるから、スケールリングが現れる温度領域で他のいかなる特徴的距離のスケ

ールよりも大きいはずである。単結晶薄膜では磁束線の平均間隔 a_0 が特徴的長さとなり、 $H=3.14T$ では $a_0 \sim 28nm$ となる。スケールリングが観測された温度では ξ_{vg} は a_0 よりも大きい、 T_g からはなれば a_0 の数倍でしかない。この結果は Koch 等をはじめとする薄膜の結果と一致する[52.59]。一方、YBCO 単結晶の結果では、 ξ_{vg} が a_0 の100倍以上となることが報告されており[52.64]、単結晶の方が臨界電流密度が低く、欠陥の密度が低い、相対的に磁束線間の相関が強くなっていることが示唆される。 ξ_{vg} は試料がどの程度クリーンであるかによって決まり、薄膜では磁束線がアモルファス極限にあると考えられる。

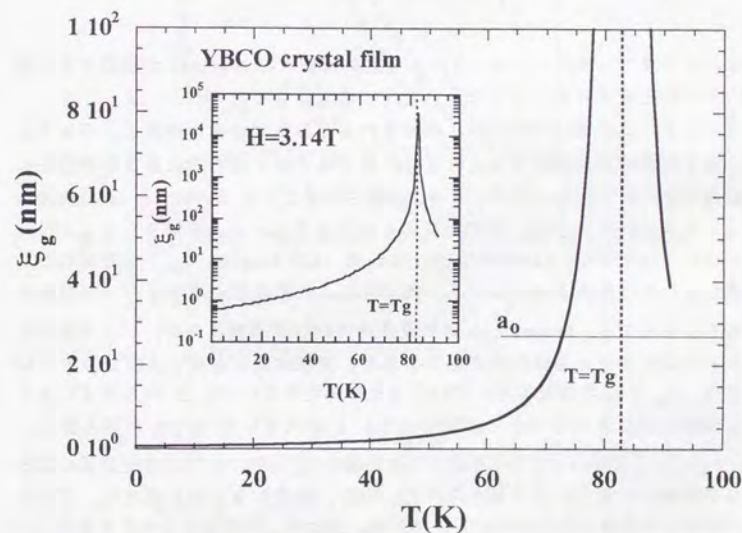


図3-22 磁束ガラス相関距離の温度依存性 ($H=3.14T$)。

(e) $T < T_g$ の E-J 特性

$T < T_g$ が磁束ガラス状態であるとすると、電気抵抗率 $\rho = E/J$ は

$$\rho(J) = \rho_0 \exp\left(-\left(\frac{J_0}{J}\right)^\mu\right) \quad (3-12)$$

のように変化することが期待される。 J_0 は電流のスケールを与え、臨界電流密度の目安となる。 μ は電流の存在下でランダムなピン止めポテンシャルのなかでガラス凝縮している磁束系の振る舞いを特徴づけるパラメーターである。この表現は Feigel'man 等[117]や Natterman[118]によって collective pinning の理論的取扱いから得られた次の表式と等価である。

$$\rho(J) = \rho_c \exp\left(-\frac{U_c}{kT} \left(\left(\frac{J_0}{J}\right)^\mu - 1\right)\right) \quad (3-13)$$

いずれの立場でも電流によるエネルギー損失は磁束の segment が運動する（磁束ループが形成される）ことで生じるとの考察からそれぞれ、(3-12)、(3-13)式が導びかれたが、期待される μ の値には違いがある。ランダムに分布する点状の欠陥にピン止めされた磁束格子は、局所的に並進対称性をもつ結晶のオーダーをもったバンドルに分割されることが Larkin と Ovchinnikov によって示されている[9]。そのバンドルの大きさはピン止めポテンシャルが大きいほど小さくなり、Larkin-Ovchinnikov 長 (LO-length, L_{LO}) と呼ばれる。前述のように、電流 J は (3-5) 式で与えられる長さ L_j のスケールの磁束の揺らぎに寄与する。Feigel'man 等の取扱いでは、希薄濃度の弱いピン止めポテンシャルにピン止めされた磁束格子を考え、連続体近似を用いるアプローチがとられ、 $L_{LO} > L_j$ の状況を考えていることに相当する[117]。 L_j の大きさによって μ の値の異なるいくつかの領域があり、 L_j が大きい側で $1/2$ が得られる。Natterman の取扱いでは同じ領域で $1/2$ が導かれ[118]、 μ の理論的評価にはさらなる検討が必要であると考えられる。一方、磁束ガラスの立場では、ピン止めの乱雑さの影響が大きい状況、すなわち、 $L_j > L_{LO}$ の状況から出発する[52]。この場合エネルギー損失の原因となる磁束の揺らぎの大きさは磁束ガラスを特徴づける乱雑さに支配され、電流-電圧特性などにスケーリングが現れることになる。Fisher 等の考察によれば $0 < \mu \leq 1$ となる[52]。

$T < T_g$ の電流-電圧特性について (3-12) 式によるフィッティングを試みる。そのために、(3-12) 式の微分をとった

$$\frac{d \ln(E/J)}{dJ} = J_0^\mu \mu J^{-(\mu+1)} \quad (3-14)$$

が、 $\log J - \log(d \ln(E/J)/dJ)$ プロットで傾き $-(\mu+1)$ の直線になることを利用する。図 3-23 にいくつかの E-J カーブとその微分のプロットを示す。微分のプロットが直線になっており、E-J カーブが (3-12) 式で表されることがわかる。 μ を温度の関数として図 3-24 に示した。温度が T_g に近づくにつれて μ は 0.2 から単調に減少する。この結果は Dekker 等の結果[56]と一致しており、また上述の磁束ガラス相に期待される値とも consistent である。

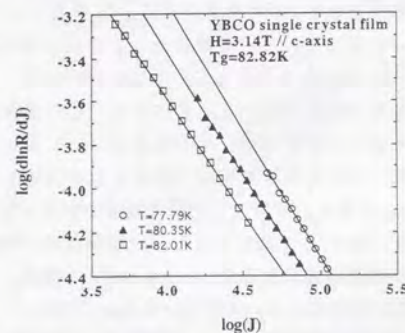


図 3-23 電流-電圧特性の (3-13)、(14) 式による解析。

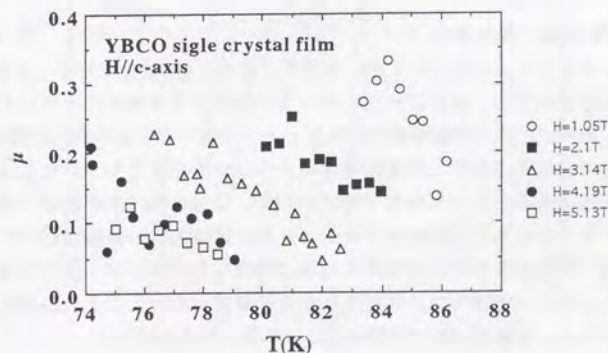


図 3-24 パラメータ μ の温度依存性。

§ 3-3 YBCO 多結晶薄膜

§ 3.3.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移

図3-25に YBCO 多結晶薄膜の磁場中の電気抵抗超伝導転移を示す。測定に使用した電流は $50 \mu\text{A}$ である。単結晶薄膜のデータとの比較を図3-26に示す。既に述べたように転移温度は多結晶薄膜の方が若干高いが、転移幅は単結晶薄膜より広い。図3-4に見るように、多結晶薄膜では T_c 以上の直線部分を 0K に外挿したとき $20 \mu\Omega\text{cm}$ 程度の値が残り、キャリアの intrinsic な散乱機構の他に電気抵抗のかさあげがある。

この試料の特徴は ρ - T カーブの電流密度依存性に現れる。図3-27に $H=3.14\text{T}$ で測定した結果を示す。測定電流が $100 \mu\text{A}$ までは ρ - T カーブが同一になり、応答が linear になっている。電流が $500 \mu\text{A}$ 以上では非線形な応答が現れ、 $400\text{m}\Omega$ 以下で broadening が生じていることが分かる。この特性は図3-7の多結晶試料の特性と類似している。すなわち、超伝導体粒と粒間の超伝導転移を分離して考えることができる。他の磁場においても振る舞いは同一である。初期の抵抗の低下は超伝導粒内が超伝導転移する領域と考えられるが、磁場による broadening は単結晶薄膜よりも若干顕著である。また、ここでの測定電流の最大値である 10mA まで線形である。比較のために単結晶薄膜の場合について、 ρ - T カーブの通電電流依存性 ($H=3.14\text{T}$) を図3-28に示す。単結晶薄膜では2段転移は観測されないことがわかる。

以上から、実用上重要な臨界電流や次に述べる電流-電圧特性などの性質はすべて粒間の性質であるといえる。

§ 3.3.2 電流-電圧特性

図3-29に $H=0.53\text{T}$ 、 4.19T で測定した E - J 特性とこれを ρ - J 特性に変換したものを示す。温度の低下に伴い3つの異なる領域が現れていることが分かる。領域①は最も高温領域で、温度とともに減少する線形抵抗が観測される。領域②では低電流領域と高電流領域に2つの線形抵抗をもつ特性となり、中間電流領域で両者を結ぶ非線形な特性を示す。低電流側の線形領域では、抵抗が温度の低下とともに急激に低下する。一方、高電流側の線形領域についてはここで調べた電流値では完全な線形領域に到達していないが、抵抗はほとんど温度変化しない。領域③では低電流側の線形領域が消失し、上に凸の電流-電圧特性になる。高電流領域では領域②の線形領域に漸近する。

この特性を ρ - T カーブに基づいて考察する。領域①は $I=10\text{mA}$ ($J \sim 2.3 \times 10^3\text{A/cm}^2$) まで線形であり、超伝導体粒内の超伝導転移の部分に対応すると考

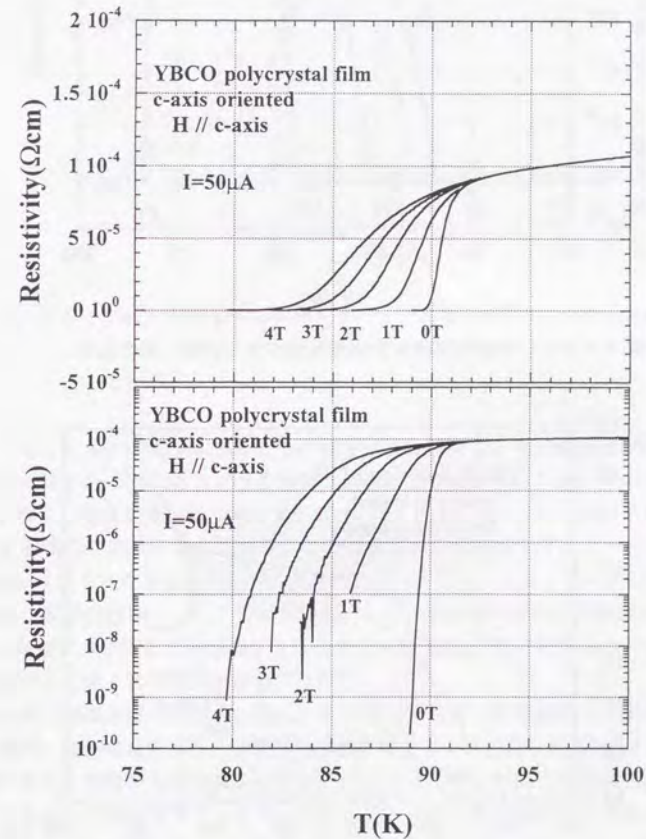


図3-25 YBCO 多結晶薄膜の ρ - T カーブ。

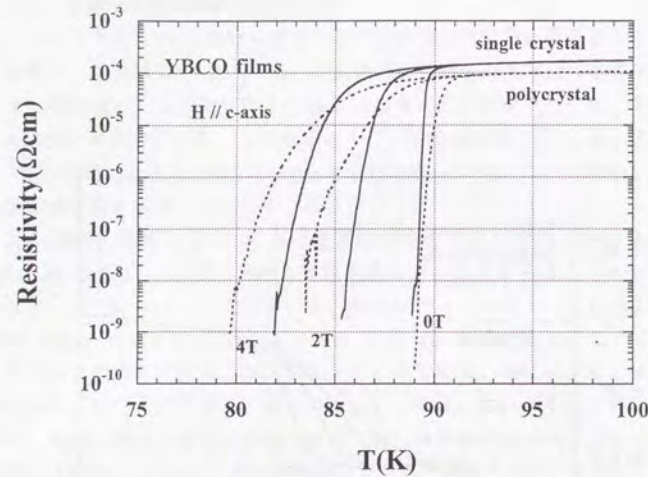


図3-26 単結晶薄膜と多結晶薄膜の ρ -T カーブの比較。

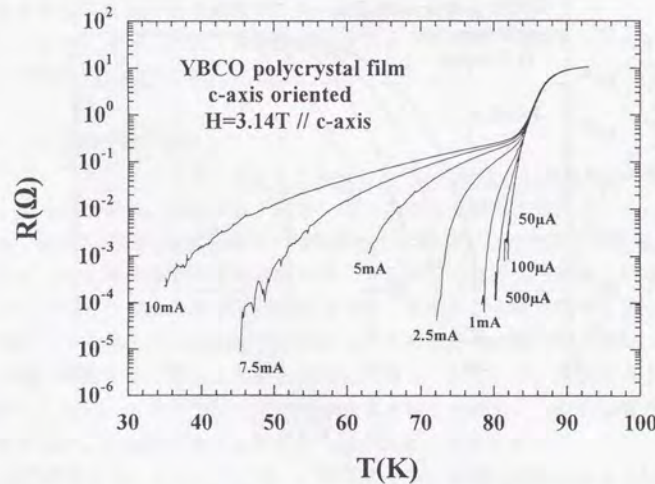


図2-27 YBCO 多結晶薄膜の ρ -T カーブの電流依存性。

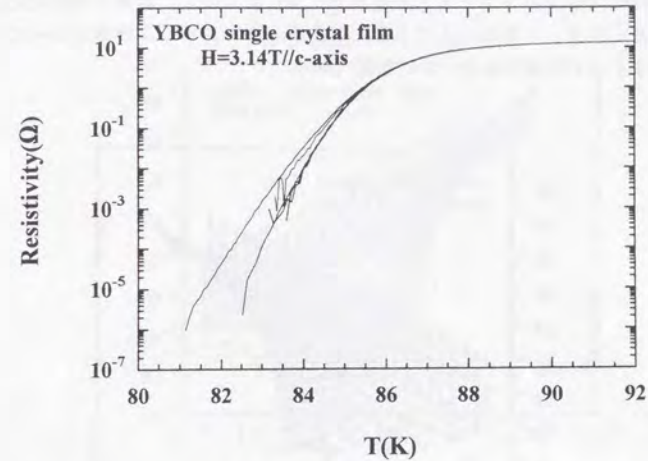


図3-28 YBCO 単結晶薄膜の ρ -T カーブの電流依存性。使用した電流値は $30\mu\text{A}$ 、 $100\mu\text{A}$ 、 1mA 、 10mA 。 $30\mu\text{A}$ と $100\mu\text{A}$ のデータは重なっている。

えられる。温度の低下に伴ってこの線形抵抗は減少し、粒間の超伝導転移にかかると図3-27にみるように急激に非線形性が現れる。この領域が②にあたる。さらに温度が低下して最も低い電流 $I=50\mu\text{A}$ の ρ -T カーブが消失する近傍で領域③に移ると考えられる。この遷移はある抵抗率以下、たとえば、 $10^{-6}\Omega\text{cm}$ 以下でみれば定性的に単結晶薄膜のデータ図3-15、16と等価である。逆に、単結晶薄膜についてもより高温、より大きな電流領域に測定を拡張すれば、同様に3つの領域が観測されると考えられる[40]。他の磁場についても定性的に同じ電流-電圧特性が観測された。

単結晶薄膜と同一の現象が起っているとすれば、磁束ガラス-液体転移型の電流-電圧特性のスケールアップが観測されることが期待される。§3.2.2(b)で述べたのと同様の方法で図3-29の $H=0.53\text{T}$ のデータについてスケールプロットを試みた結果を図3-30に示す。ここでは、基本的に領域①はスケールが成立する圏外であるとして解析からはずすとともに、 $E>60\mu\text{V/cm}$ のデータをカットした。いずれのデータもスケールを示すことが分かり、スケールパラメーター (T_g 、 ν 、 z) は $H=0.53\text{T}$ で (85.65、0.58、9.6)、 $H=4.19\text{T}$

で(78.87、0.57、9.6)となった。その他の磁場でも同様にスケーリングが観測され、スケーリングパラメーターを表3-3にまとめた。磁場の増加とともに ν が小さくなり、 z が大きくなる傾向がある。また、単結晶薄膜と比べて ν の値が小さく、 z の値が大きいのが特徴である。

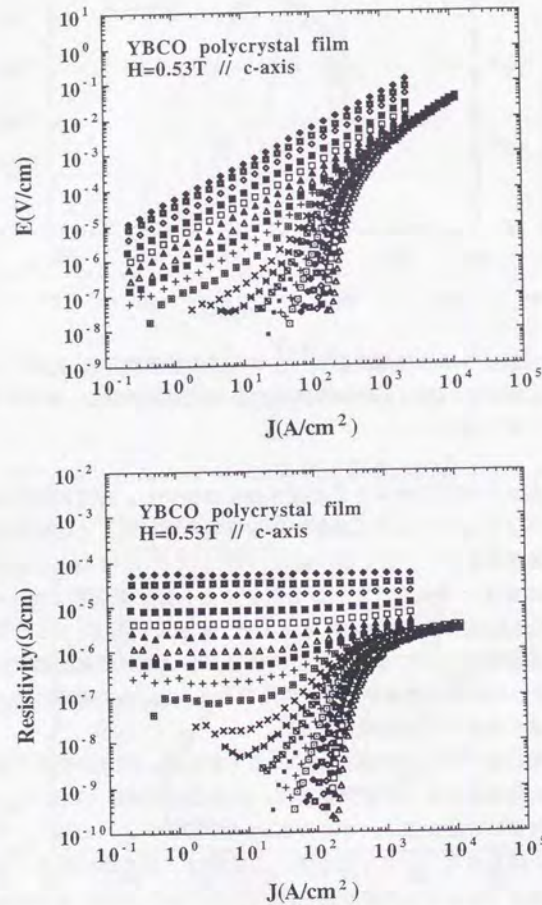


図3-29(a) YBCO多結晶薄膜のE-J特性と ρ -J特性(H=0.53T)。(T=83.65~90.34K)

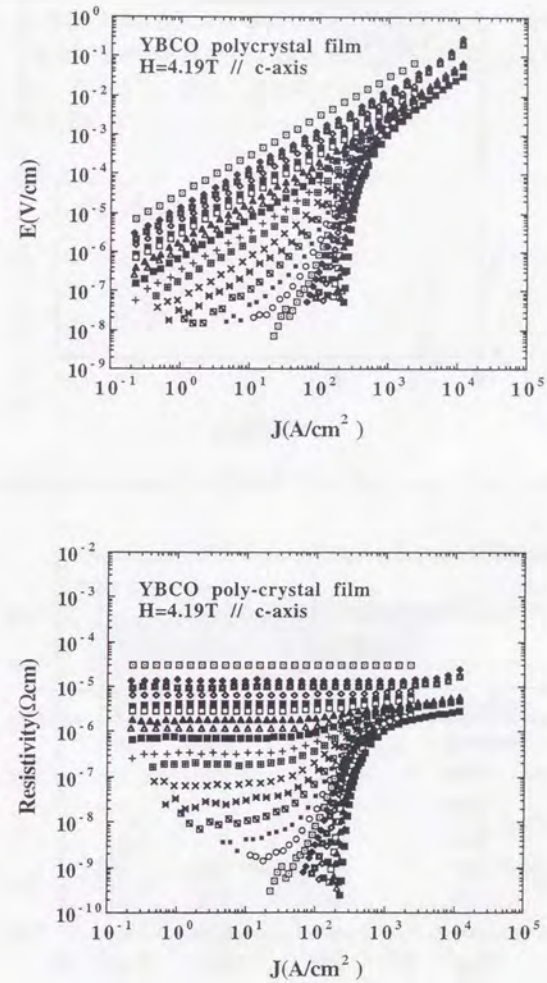


図3-29(b) YBCO多結晶薄膜のE-J特性と ρ -J特性(H=4.19T)。(T=76.41~85.25K)

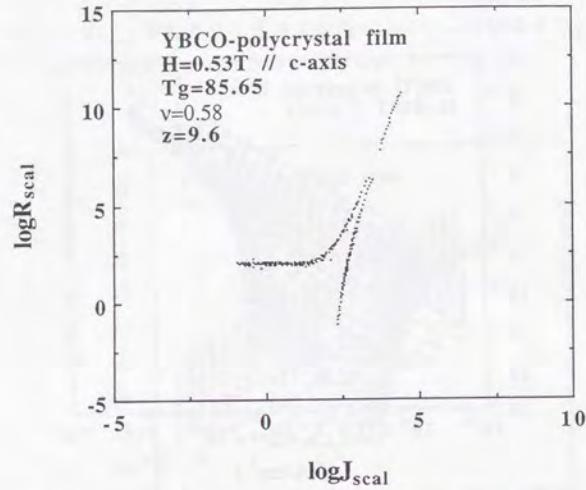


図3-30 H=0.53TのE-J特性のスケーリングプロット。

表3-3 YBCO多結晶薄膜の転移温度と臨界指数
(E-J特性のスケーリングによる。)

磁場(Tesla)	Tg(K)	ν	z
ambient	88.90	0.70	8.0
0.006	88.63	0.75	9.0
0.014	88.67	0.75	8.0
0.12	87.50	0.73	7.4
0.27	86.81	0.73	7.4
0.53	85.65	0.58	9.6
1.05	84.20	0.58	9.4
2.10	82.30	0.58	9.4
3.14	80.20	0.50	11.5
4.19	78.87	0.57	9.6
5.13	77.25	0.48	12.25

§ 3-4 YBCO多結晶試料

§ 3.4.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移

図3-31にYBCO多結晶試料についてH=1.05T以下のいくつかの磁場に対して測定した電気抵抗率の温度依存性を示した。測定に使用した電流は10mA (~510mA/cm²)である。T_c直上の抵抗率は160 μΩ cmであり、温度が低下して抵抗が1/8程度に低下した20 μΩ cm付近から低温側に長いテールを引く。

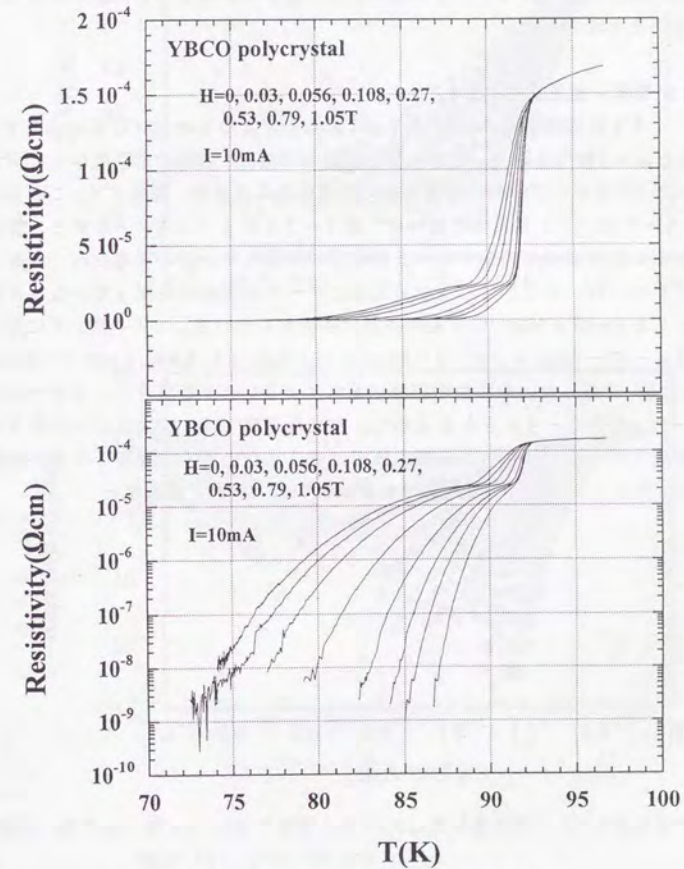


図3-31 YBCO多結晶試料のρ-Tカーブ。

この様子は縦軸を対数スケールにすると一層顕著になる。この振る舞いは本質的に前節で述べたc軸配向多結晶薄膜と同様であり、高温側の比較的シャープな転移は各超伝導体粒が示す超伝導転移に対応し、低温側のテールは粒界が超伝導化する領域に対応すると考えられる。c軸方向まで含めて無配向の多結晶試料では、c軸配向の多結晶薄膜に比べて、定量的により顕著に多結晶特有の性質が現れるものと考えられる。すなわち、数百 Gauss の低磁場でも broadening がはっきり現れ、1T の磁場下では液体窒素温度付近でようやくゼロ抵抗付近まで抵抗が減少する。従って、ゼロ抵抗付近の振る舞いはすべて粒界の性質で決まるものと考えられる。

§ 3.4.2 電流-電圧特性

図 3-3-2 に外部磁場 0.056T と 1.05T のもとで測定した YBCO 多結晶の E-J 特性と ρ -J 特性を示す。これまでの試料と同様に、温度の低下に伴って両対数表示の E-J カーブがある温度を境に正曲率から負曲率に変化する。これらの E-J カーブは ν 、 z を適当に選べば、図 3-3-3 のようにスケールする。なお、高電流側の線形領域は前節で述べた領域②に対応していると考えられ、スケールリングにのらないので、ここでは高温側のデータが正曲率を保っていることを条件として $E=30 \mu\text{V/cm}$ 以下のデータのみ使用している。スケールリングに用いたパラメーター (T_g 、 ν 、 z) は 0.056T で (87.865、1.1、2.6)、1.05T で (80.83、1.15、3.0) であった。その他の磁場でもスケールリングが観測され、スケールパラメーターを表 3-4 にとりまとめた。多結晶薄膜では z が大きく ν が小さいのが特徴であったのに対し、多結晶体では逆に z が小さく ν は若干小さい程度である。スケールパラメーターについては後の節で詳細に議論する。

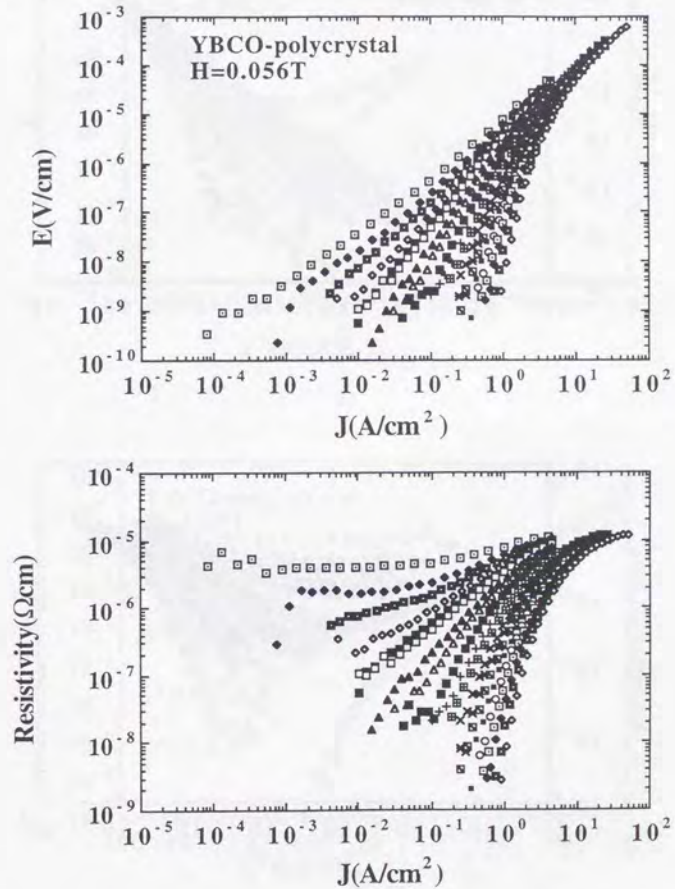


図 3-3-2 (a) $H=0.056\text{T}$ で測定した YBCO 多結晶試料の E-J 特性と ρ -J 特性 ($T=82.77\sim 89.25\text{K}$)。

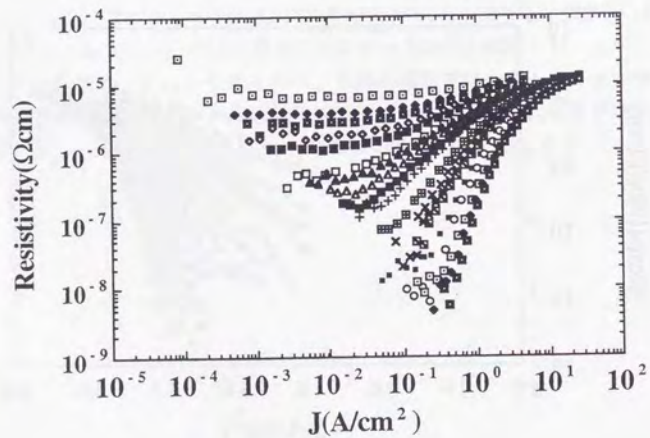
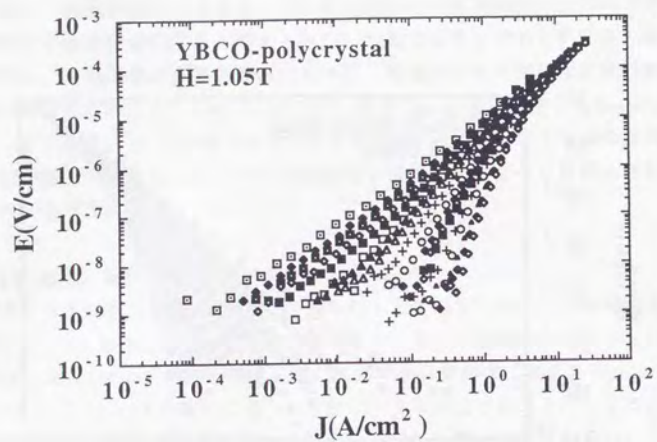


図3-32 (b) H=1.05Tで測定したYBCO多結晶試料のE-J特性とρ-T特性 (T=74.03~85.09K)。

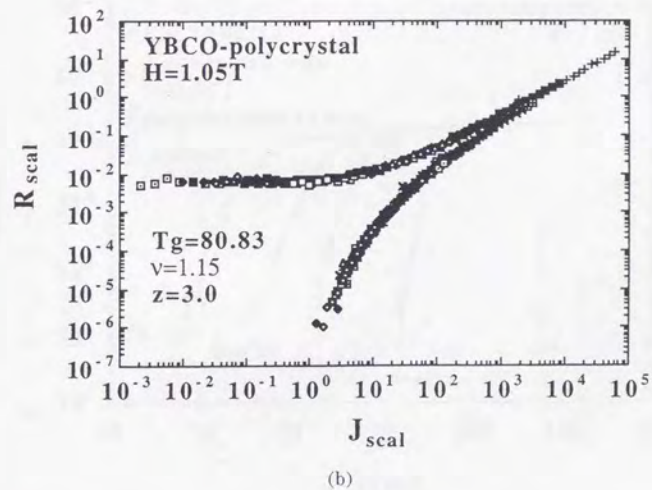
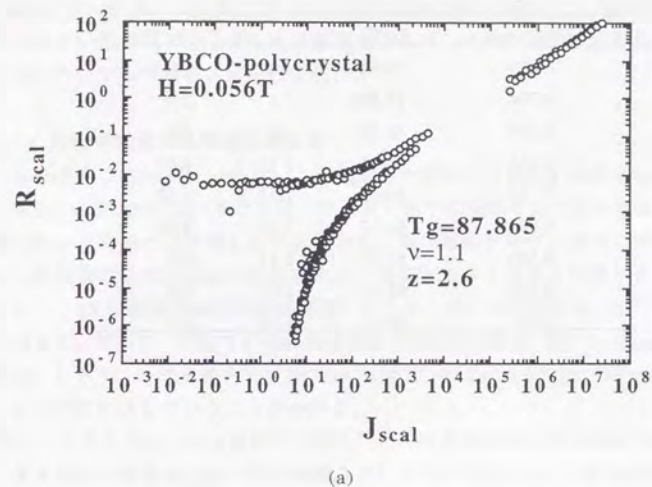


図3-33 E-J特性のスケーリング。(a)H=0.056T、(b)H=1.05T。

表3-4 YBCO 多結晶体の転移温度と臨界指数
(E-J 特性のスケーリングによる。)

磁場(Tesla)	T _g (K)	ν	z
0.014	88.86	1.0	2.8
0.056	87.865	1.1	2.6
0.108	86.70	1.0	2.8
0.213	85.65	1.15	2.55
0.318	84.60	1.15	2.55
0.422	84.05	1.15	2.35
0.530	83.02	1.15	2.7
0.736	82.90	1.05	2.2
1.05	80.83	1.15	3.0

§ 3-5 ビスマス系試料

本研究では Bi 系 2223 相について、現在応用の観点から最もアドバンストで注目されている線材である銀シース線を取りあげ、また、比較のために多結晶の厚膜についても同様の測定を行った。

§ 3.5.1 磁場中の電気抵抗超伝導転移

図3-34に 10mA ($\sim 7\text{A}/\text{cm}^2$) で測定した銀シース線材の超伝導転移を示す。§ 3.1.2(c)でふれているとおり、常伝導状態では超伝導体部分の抵抗率が銀のジャケットに比べて3桁以上大きいので、超伝導転移のゼロ抵抗に近い極一部分しか観測できないという制約がある。磁場が大きくなると転移が低温側にシフトし、1Tの磁場では液体窒素温度でようやく銀の抵抗率からの低下が開始する程度で、従って、YBCOの多結晶試料よりも磁場に対する broadening は大きい。しかし、ゼロ磁場中では 107.5K 付近で $10^{-6}\ \Omega$ ($9.5 \times 10^{-10}\ \Omega\ \text{cm}$) 以下にシャープに転移していることがわかる。

図3-10に示したゼロ磁場中で測定した多結晶厚膜の超伝導転移では、図3-32のYBCO多結晶と類似の振る舞いが見られ、常伝導状態の抵抗の1/2

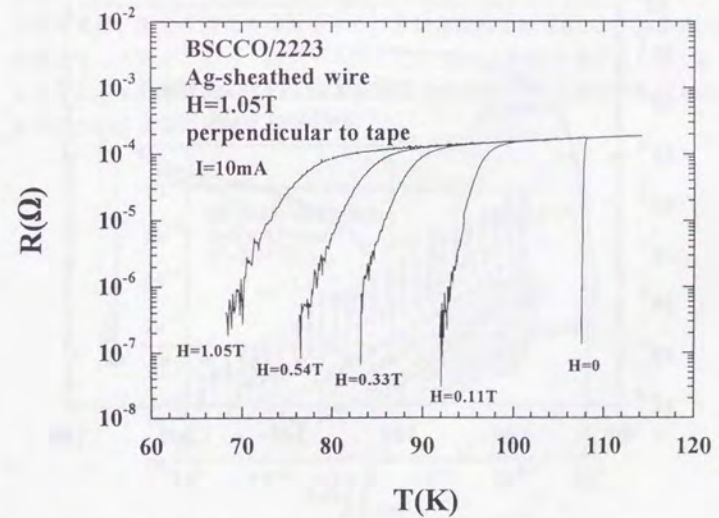


図3-34 Bi-2223系銀シース線のR-Tカーブ。

程度のレベルから2段目の転移が始まっている。 $10^{-4} \Omega$ ($6.7 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}$) 以下に抵抗が低下するのは87Kであり、結晶粒内の超伝導転移と考えられる1段目の転移が銀シース線材より若干ブロードになっている。YBCO の多結晶薄膜の broadening を示す図3-27をみると、測定電流密度を低下させると転移が2段になっていることがほとんど分からなくなる。この点を定量的に比較するために、本多結晶厚膜の超伝導転移の電流依存性を調べた(図3-35)。通電電流密度を $10 \mu\text{A}$ 、 $100 \mu\text{A}$ 、 1mA と変化させると、2段転移の開始から抵抗が1桁程度低下する温度領域では線形の抵抗になっていることが分かる。すなわち、2段の転移は電流密度に応じて現れる非平衡状態の性質ではなく、系の本質的な性質であると考えられる。図3-35の挿入図に磁場0.092Tを印加した場合の特性を示す。同程度の磁場を印加したYBCO多結晶の場合よりもテールが長く、測定感度内で液体窒素温度付近まで続いている。

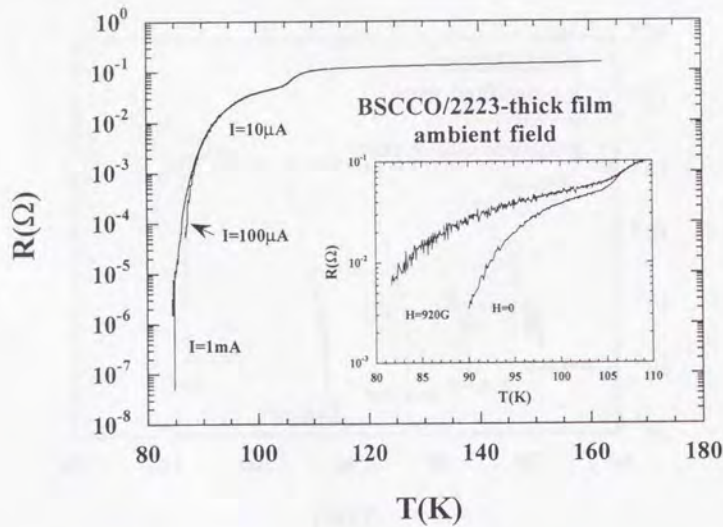


図3-35 Bi-2223系多結晶厚膜のR-Tカーブの電流依存性。

§3.5.2 電流-電圧特性

図3-36に多結晶厚膜の $H=0.092\text{T}$ での電流-電圧特性の温度変化を示す。この試料については電流端子の接触抵抗が大きく、 30mA ($\sim 4.7\text{A/cm}^2$) 以上の通電で試料の温度上昇がみられたため、それ以下の電流値に測定領域を制限した。従って、図3-36のように低温での特性について電圧発生が低いレベルに限定されたデータとなった。また、銀シース線材については本研究で使用した試料の中で電流のスケールが最も高く、測定系の最大許容電流 2A (§3.1.3 参照) まで通電しても正曲率の領域しか測定ができなかった。図3-37に $H=0.54\text{T}$ で測定したE-J特性を示す。このデータにおいては、(3-1)式を用いて銀の寄与を差し引いてある。これらのデータの定性的な性質はこれまで述べてきた試料のものと同じである。

次に上述のデータについてスケールリングプロットを試みた結果を図3-38、39に示す。いずれの試料でもすべてのE-Jカーブがマスターカーブにスケールされることがわかる。すでに述べたように銀シース線材については通電電流の限界から $T > T_g$ のブランチのみとなっている。スケールパラメータはそれぞれ $(T_g, \nu, z) = (74.67, 1.4, 2.4)$ 、 $(58.0, 2.4, 8.0)$ が得られた。表3-5、6に示すように、 ν 、 z は各試料で磁場を変えてもほとんど変化しなかった。ここで用いた2種類の試料は同一の物質でありながら、YBCOの3種類の試料同様、著しく異なる指数を示す。多結晶厚膜ではYBCO多結晶と類似の値となっており、一方、銀シース線材ではYBCO単結晶薄膜よりも ν 、 z とも大きい。 z の値に限って言えばYBCO多結晶薄膜の z とほぼ同じである。この点については後に議論する。

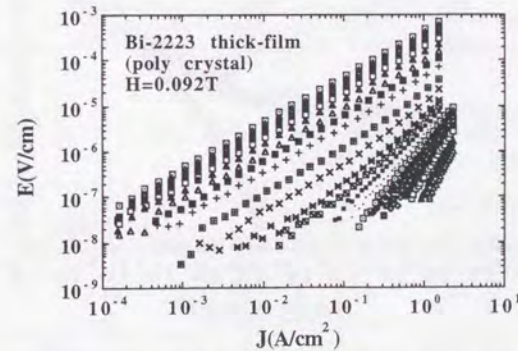


図3-36 多結晶厚膜のE-J特性 (T=71.04~105.6K)。

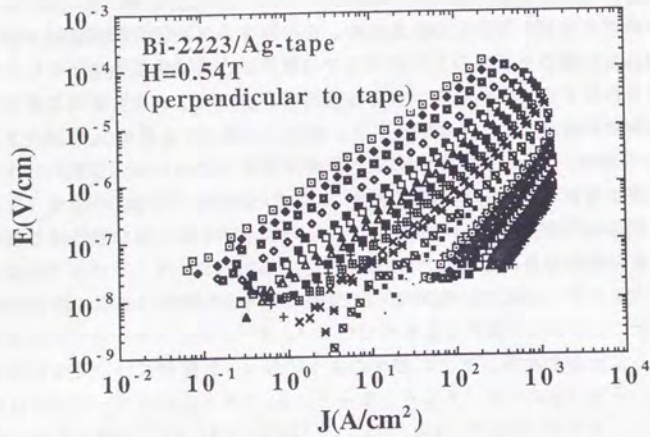


図3-37 銀シーす線のE-J特性 (T=72.71~89.10)。

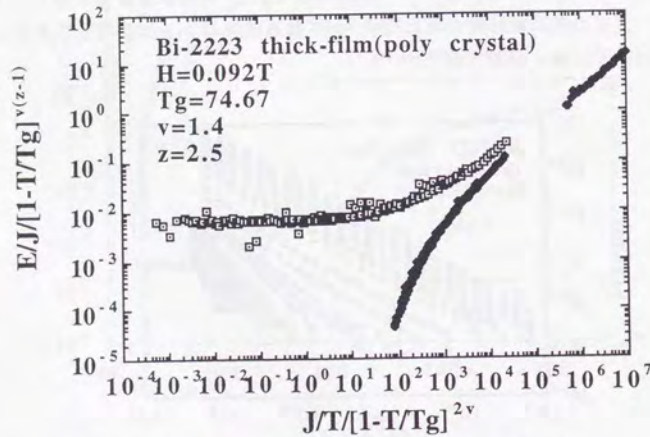


図3-38 図3-38のE-J特性をスケールした結果。

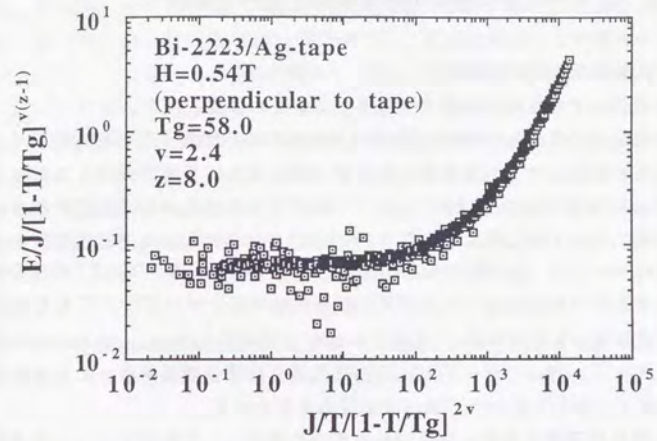


図3-39 図3-39のE-J特性をスケールした結果。

表3-5 BSCCO 厚膜の転移温度と臨界指数 (E-J特性のスケールによる。)

磁場(Tesla)	Tg(K)	ν	z
ambient	86.80	1.4	2.4
0.068	76.35	1.4	2.4
0.092	74.67	1.4	2.5
0.117	73.67	1.4	2.4

表3-6 BSCCO 銀シーす線の転移温度と臨界指数 (E-J特性のスケールによる。)

磁場(Tesla)	Tg(K)	ν	z
0.115	84.0	2.0	8.0
0.33	67.5	2.3	8.0
0.54	58.0	2.4	8.0