

Bi-2212 の不可逆磁界に対する 厚さ依存性の研究

岡村 和憲

2002 年 3 月 8 日

電子情報工学教室

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	不可逆磁界	2
1.3	磁束クリープ現象	2
1.4	磁束クリープ理論	5
1.5	超伝導体の次元性	10
1.6	パンケーキ磁束モデル	11
1.7	超伝導体の次元性による厚さ依存	12
1.8	Bi-2212 試料におけるピーク効果	13
1.9	本研究の目的	17
第 2 章	実験	18
2.1	試料	18
2.1.1	試料	18
2.1.2	レーザーアブレーション法	18
2.1.3	MgO 基板	19
2.1.4	KCl フラックス法	20
2.2	測定方法	20
2.2.1	臨界電流密度 J_c の導出	20
第 3 章	実験結果および考察	22
3.1	実験結果	22
3.1.1	臨界電流密度測定	22
3.1.2	不可逆磁界の温度依存性	22
3.2	検討および考察	27
3.2.1	不可逆磁界の厚み依存性	27

3.2.2	ピーク効果の臨界厚み	30
3.2.3	「磁束」と「常伝導核」の二重性	31
第 4 章	結論と今後の課題	32
4.1	結論	32
4.2	今後の課題	32
	参考文献	34

表目次

2.1 各試料の諸元	18
----------------------	----

図目次

1.1	上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ と不可逆磁界 $B_i(T)$ 。	2
1.2	磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図。	3
1.3	縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。	7
1.4	磁束フローにおけるエネルギー状態。	8
1.5	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。	10
1.6	磁界を c 軸に平行に加えた場合のパンケーキ磁束モデルにおいて予想される磁束線の常伝導核の構造。	11
1.7	三次元的な Y-123 の glass-liquid 転移温度 T_g/T_c の厚さ依存性。	12
1.8	二次元的な B-2212 の不可逆磁界の厚さ依存性。	12
1.9	Bi-2212 単結晶のピーク効果 ⁶⁾ 。	13
1.10	図 1.9 と同一試料についての弾性相関距離 l_{44} 実験値と理論値 ⁶⁾ 。	14
1.11	磁束線の転移。	15
1.12	一次相転移。	16
2.1	薄膜作製用のレーザーアブレーション装置の例。	19
2.2	(a)4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。	21
3.1	各サンプルの磁界に対する臨界電流密度 J_c 。	24
3.2	各サンプルの温度に対する不可逆磁界 B_i 。	25
3.3	各試料の規格化温度に対する不可逆磁界 B_i 。	26
3.4	厚みと不可逆磁界 B_i の関係。	27

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

1908 年、オランダの Kamerlingh-Onnes はヘリウムの液化に初めて成功し、1911 年には水銀が 4 K 付近の温度で電気抵抗が 0 になるという超伝導現象を発見した。それ以来多くの科学者により研究され、マイスナー効果の発見、ロンドン理論、GL 理論、BCS 理論などの完成、そして 1986 年の酸化物高温超伝導体の発見と続いて来た。酸化物高温超伝導体では電気抵抗が 0 となる温度、すなわち臨界温度 T_c が液体窒素温度 (77.3 K) を大きく越えたことにより、超伝導の応用範囲が広がった。酸化物高温超伝導体としては Bi 系、Y 系、Tl 系、Hg 系などがある。

超伝導の魅力、それは超伝導現象は電気抵抗ゼロ、完全反磁性という得意な性質を持つことである。応用への期待も大きく、金属系超伝導体では MRI-CT 用マグネット、SQUID 等すでに実用化されているものもあるが、まだ問題も多い。その問題となっているものが、超伝導体に電流を流す場合に、電気抵抗ゼロで流せる電流、臨界電流密度 J_c が非常に小さいということである。このため、臨界電流密度 J_c がゼロとなる磁界である不可逆磁界が低いという問題点もある。

不可逆磁界 B_i を高くする必要があるが、この B_i を決める要因として超伝導体の次元性、ピンニングの強さ、試料の厚さの三つが知られている。次元性は材料の結晶構造に起因するものであるが、適当な置換または元素添加により改質を行い、より高次元性の材料とすることで不可逆磁界 B_i の改善が可能である。ピンニングの面からは、強いピンの導入により不可逆磁界 B_i の改善が可能である。試料の厚さの影響に関しては、試料を厚くすることで不可逆磁界 B_i が大きくなることは明らかになってきているが、一方で厚くすることで臨界電流密度が低下したり、交流損失が増加するなどの問題点がある。したがって線材の厚みを最適にする必要があるが、 B_i と

厚みとの関係はまだ定量的には明らかにされていない。よって、不可逆磁界 B_i の厚さ依存性を明らかにし、その機構を解明することは超伝導応用上で重要である。

1.2 不可逆磁界

不可逆磁界 B_i とは臨界電流密度 J_c がゼロとなる磁界である。関係する磁気相図は図 1.1 に示してある。この図から分かるように、上部臨界磁界曲線 $B_{c2}(T)$ と、不可逆磁界曲線 $B_i(T)$ がある。金属超伝導体では、不可逆磁界は上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ に近いが、一方、今回研究に使用した酸化物超伝導体では、不可逆磁界 B_i は上部臨界磁界に比べてかなり低くなる。

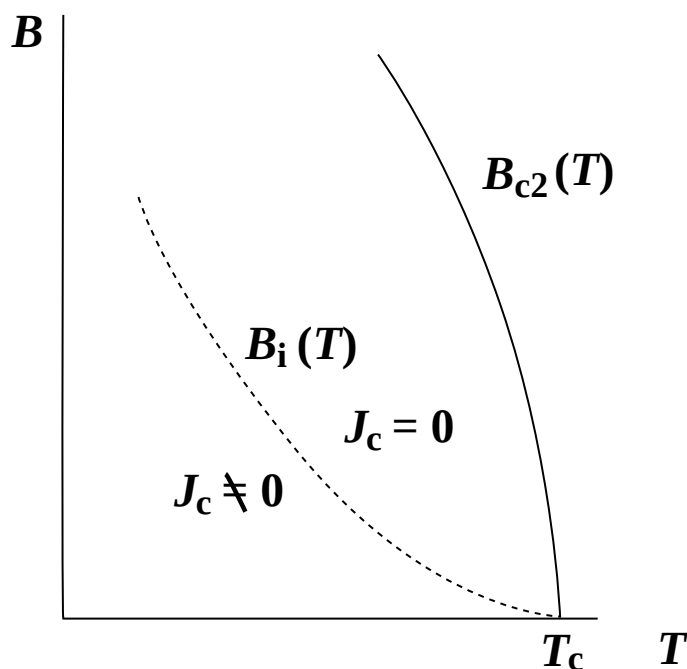


図 1.1 上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ と不可逆磁界 $B_i(T)$ 。

1.3 磁束クリープ現象

超伝導現象は電気抵抗ゼロという特徴を持つことから、理論的には超伝導体を流れる電流は永久に減衰しないと考えられるが、実際は時間とともにわずかずつではあるが減衰する。減衰する理由は、超伝導体が反磁性を示しつつも磁束が侵入している混合状態は、熱力学的に見て非平衡状態で

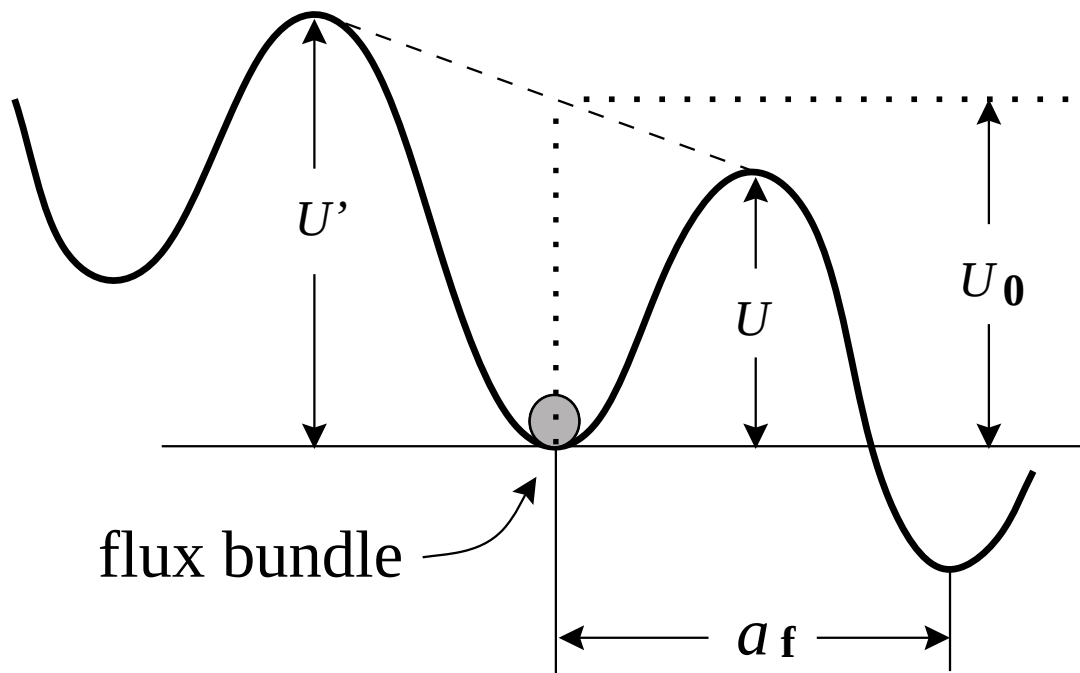


図 1.2 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図。

ある。よってそれを緩和し平衡状態へ変化しようとする。その変化は超伝導体内でピンに捕捉されている状態の磁束線が熱的に励起されて、熱揺動が起こりローレンツ力方向にピンを飛び移るというものである。このような機構を磁束クリープという。また磁束クリープが起こっているとき、磁束線は何本かのまとまった集団で運動すると考えられ、これを磁束バンドルという。

この現象を良く記述できるモデルとして磁束クリープ・モデルが知られている¹⁾。混合状態にある超伝導体では磁束がピン止めされており、この状態で外部から磁界と直交した方向に電流を流すと、磁束線は磁界・電流ともに直交する方向にローレンツ力を受ける。この状態における磁束バンドルが感じるエネルギーと位置の関係を図 1.2 に模式的に示す。ここでエネルギーが右下がりとなっているのは左から右へローレンツ力がかかっており、このローレンツ力による仕事を考慮しているためである。図 1.2 のような状態では磁束バンドルは、理想的にはピン・ポテンシャルの底部に安定的に存在するはずであるが、現実には熱的な活性によって磁束バンドルが 1 回の跳躍に対して $\exp(-U/k_B T)$ の確率でエネルギーの壁を飛び越す。その反対側に動き出す確率は同様に $\exp(-U'/k_B T)$ で与えられる。ここで U 、 U' は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。磁束バンドルが磁束

線格子間隔 a_f だけ変位するとほぼ元の状態に戻ると考えられ、したがって磁束バンドルのエネルギーはほぼ磁束線格子間隔 a_f の周期で周期的になっていると予想される。また磁束バンドルが磁束クリープを起こして一度に飛ぶ距離は磁束線格子間隔 a_f 程度であるとしてよいであろう。温度が高くなると磁束クリープの影響が大きくなり、磁束線の運動が顕著に起こるため臨界電流密度 J_c が小さくなる。なお図 1.2 の U_0 は電流密度がゼロの場合の U の値であり、ピン・ポテンシャルという。 U_0 は磁束クリープ特性、すなわち臨界電流特性を決定する重要なパラメータである。 x 軸の正及び負の方向に磁束クリープを起こして生じる電界の大きさは、ピンニングポテンシャル内での磁束バンドルの振動周波数を ν_0 とすると

$$E = Ba_f\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.1)$$

で表せる。

ここで生じた電界がある基準値に達したときの電流値をもって臨界電流とするが、その基準値を電界基準 E_c として定義する。ここで、磁束バンドルの中心位置を x とし、図 1.2 の washboard ポテンシャルに次のような正弦波の形を仮定する。

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin kx - fx \quad (1.2)$$

ここで $k = 2\pi/a_f$ であり、 V を磁束バンドルの体積とすると、 $f = JB V$ は磁束バンドルに働くローレンツ力である。磁束バンドルの平衡位置は、(1.2) 式を x について微分して

$$x = -\frac{1}{k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.3)$$

が得られる。また、 $F(x)$ は $x = x_0$ で極大となっており、この関係から活性化エネルギーは $U = F(x_0) - F(-x_0)$ から求まる。したがって

$$\frac{U}{U_0} = \left[1 - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right]^{1/2} - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \quad (1.4)$$

となる。もし熱揺動がなければ、 $U = 0$ となる理想的な臨界状態が達成される。この場合は $x_0 = 0$ となるので、 $2f/U_0 k = 1$ でなければならない、このときの電流密度 J が磁束クリープがない仮想的な場合の臨界電流密度 J_{c0} となる。したがって、

$$\left(\frac{2f}{U_0 k}\right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.5)$$

の関係が得られる。よって (1.4) 式は

$$U(j) = U_0[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.6)$$

となる。また、

$$U' \simeq U + \pi U_0 \frac{J}{J_{c0}} \quad (1.7)$$

の関係から (1.1) 式は

$$E = B a_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.8)$$

と表すことができる。

1.4 磁束クリープ理論

ここでは磁束クリープ現象に於いて最も重要なパラメーターであるピン・ポテンシャル U_0 を理論的に見積もる。磁束クリープ特性を決定するパラメータとして知られているピン・ポテンシャル U_0 は磁束線の単位体積当りに平均化したピン・ポテンシャル $\hat{U}_0$ と磁束バンドルの体積 V を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.9)$$

と表すことができる。ここで $\hat{U}_0$ は、Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.10)$$

と表すことができる。また、相互作用距離 d_i は磁束線格子間距離 a_f と

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.11)$$

の関係があることが経験的に知られている。ここでは ζ はピンの種類に依存する定数である。本研究では点状ピンを仮定しているので $\zeta = 2\pi$ を用いる。また、 J_{c0} を磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度とすると、 J_{c0} と α_L 、 d_i の間には、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.12)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.13)$$

を得る。(1.13) 式から磁束バンドルの体積 V がピン・ポテンシャル U_0 を決定する上で非常に重要となることがわかる。

ここで磁束バンドルを図 1.3(a) のようなモデルで考えてみると、そのサイズは縦方向と横方向で異なり、それぞれ縦方向及び横方向の磁束バンドルサイズが L と R であるとすれば、磁束バンドルの体積は、

$$V = LR^2 \quad (1.14)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

で与えられる。ここで C_{44} は曲げに対する磁束線の弾性定数で

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.16)$$

である。一方横方向磁束バンドルサイズ R は

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

で与えられる。 C_{66} は磁束線格子の剪断定数であり、磁束線格子の状態に大きく依存する。完全な 3 次元的な三角格子の場合は

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.18)$$

で与えられ、格子が乱れるにつれて小さな値となり、融解した状態ではゼロとなる。

また、超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて R は、磁束線格子間隔 a_f 程度かその数倍と予想されており、

$$R = g a_f \quad (1.19)$$

のように表す。ここで、 g^2 は磁束バンドル中の磁束線の数である。したがって、磁束バンドルの体積 V は (1.14) 式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.20)$$

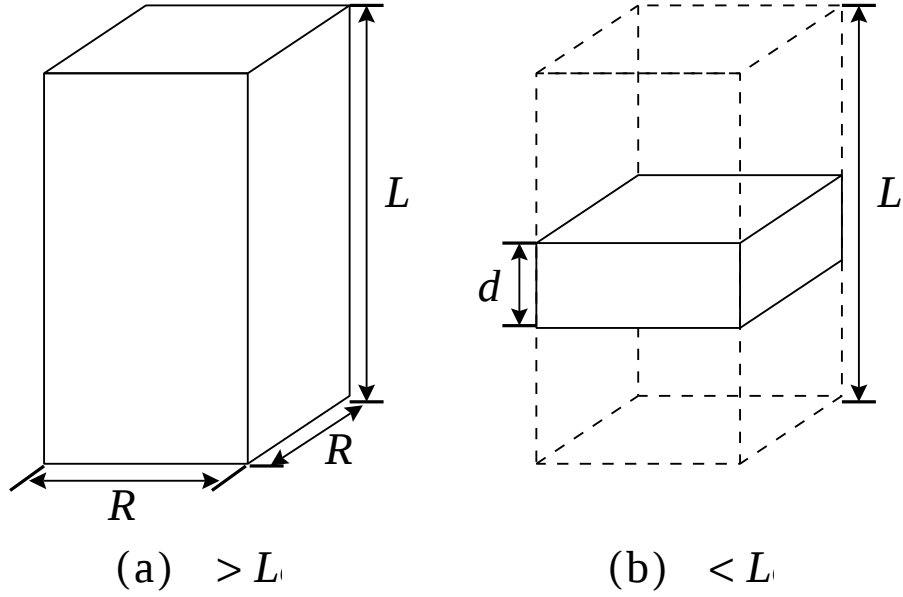


図 1.3 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

となる。(1.13) 式、(1.20) 式より g^2 が大きくなるとピン・ポテンシャル U_0 が大きくなることが分かる。 g^2 の値は結晶構造が二次元的なものに比べ三次元的なものほど大きくなっており、Y-123 は三次元的な結晶構造をもっているため U_0 が大きい。このため、磁束クリープが起きにくくなる。これが Y-123 の J_c が他の超伝導体と比べて高くなる原因の 1 つである。

ただし、超伝導体が L 、 R より大きいバルクの場合の磁束バンドルの体積は (1.14 式) で与えられるが、一方で、図 1.3(b) のように縦方向の磁束バンドルサイズ L に比べて超伝導体の厚さ d が小さい場合、磁束バンドルの体積は

$$V = dR^2 \quad (1.21)$$

となる。したがって、ピン・ポテンシャルは縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合には

$$U_0 = \frac{0.835g^2k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.22)$$

となる。

一方、 L が d より大きい場合には

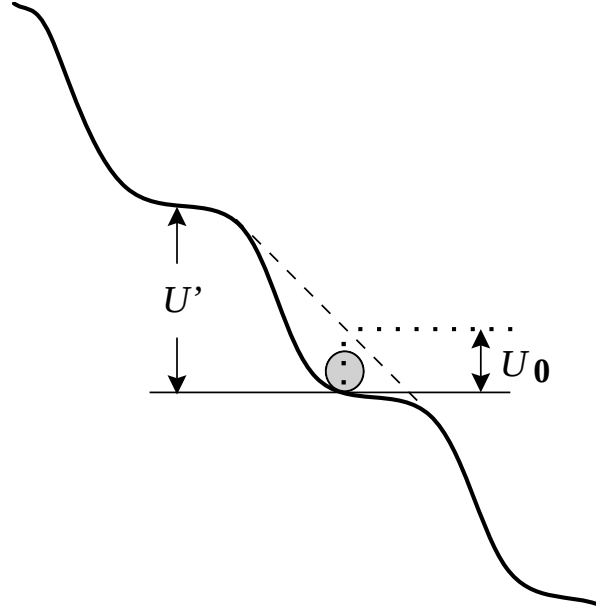


図 1.4 磁束フローにおけるエネルギー状態。

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_B J_{c0}d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.23)$$

となる。

ここで磁束クリープ及び磁束フローにより発生する電界について考える。磁束フローとはピン力が Lorentz 力を支えきれなくなり、全ての磁束線が連続的に運動している状態を表す。図 1.4 に磁束フローのエネルギー状態を示す。

磁束クリープにより生じる電界成分は

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

である。一方、磁束フローによる電界成分は

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

で与えられる。ここで ρ_f はフロー比抵抗であり、Bardeen-Stephen モデル^{?)}を用いると $\rho_n(T_c)$ を臨界温度における常伝導比抵抗として

$$\rho_f = \left(\frac{B}{B_{c2}} \right) \left(\frac{T}{T_c} \right) \rho_n(T_c) \quad (1.24)$$

のように表される。全体の電界は

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.25)$$

のように近似して与えられるとする。これは $j < 1$ のときには $E = E_{\text{cr}}$ となり磁束クリープの項だけとなり、 $j \gg 1$ のときには $E \simeq E_{\text{ff}}$ となりほぼ磁束フロー状態であることを示している。

また、磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} の温度及び磁界依存性は

$$J_{\text{c0}} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{c}}} \right)^2 \right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{\text{c2}}} \right)^\delta \quad (1.26)$$

のような形のスケール則で与えられることが知られている。ここで、 A 、 m 、 γ 、 δ はピンニングパラメータである。これによって U_0 の温度・磁界依存性が決まる。しかし、臨界温度 T_{c} やピンニングの強さは空間的に一様でなく、分布していると考えられる。簡単に (1.26) 式中で磁束ピンニングの強さを表す A のみが

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_{\text{m}})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.27)$$

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

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.28)$$

で与えられる。

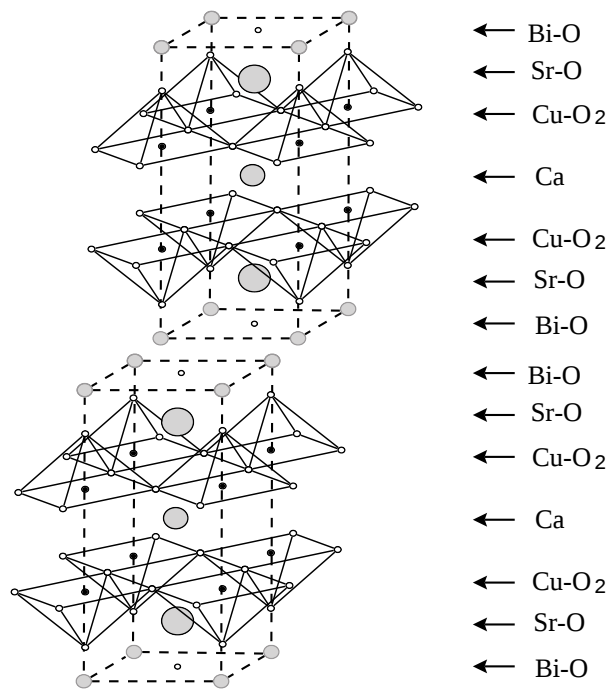


図 1.5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。

1.5 超伝導体の次元性

Bi 系超伝導体は図 1.5 のような変形ペロブスカイト構造をしていて、 $\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$ が超伝導層と呼ばれ、 SrO-BiO-BiO-SrO が電氣的に絶縁層であり、この絶縁層を挟む CuO_2 面間はジョセフソン接合のような弱い結合になる。3 次元的な Y 系超伝導体に比べ、Bi 系超伝導体においてはブロック層の割合が大きく、絶縁性が強いため、 c 軸方向の相関が弱くなり 2 次元性が強くなっている。

次元性を不可逆磁界の値を規格化してみてもその違いは明らかである。3 次元的な Y-123 熔融法試料の不可逆磁界の値を 1 として規格化すると、より 2 次元的な Bi-2223 銀シーステープ線材では 0.027、最も 2 次元的な Bi-2212 熔融法試料では 0.011 となるという報告がなされている²⁾。このことを説明するモデルとして次節で述べる、パンケーキ磁束モデルが Clem²⁾ によって提案されている。

1.6 パンケーキ磁束モデル

高温超伝導体では異方性が大きいいため c 軸方向の超伝導結合が弱い。特に Bi-Sr-Ca-Cu-O ではこの傾向が強く磁界を c 軸に平行に加えた場合、磁束線の縦方向の相関が小さくなって、磁束線の中心部分の常伝導核がブロック層の部分で切れ切れになっており、図 1.6 のようなパンケーキ状になるというモデルを提案した³⁾。このモデルでは磁束線の常伝導核がブロック層で切れ切れになっているが、上下の超伝導層はブロック層を挟んで弱い Josephson-Coupling をしている。そのため磁束バンドルは縦方向には CuO_2 層間距離のオーダーでしか相関をもたない。一方、 a - b 面には長距離にわたって相関をもつと予想している。パンケーキ磁束モデルでは不可逆磁界

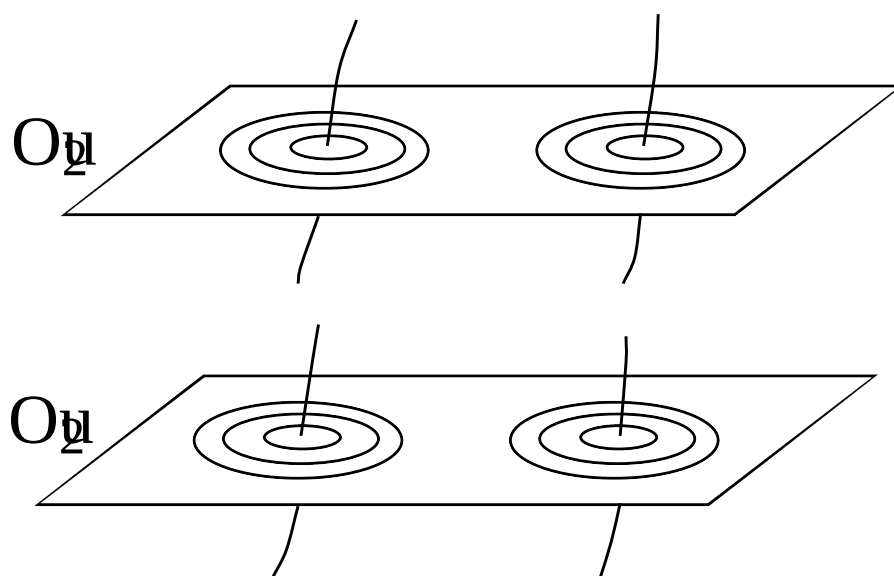


図 1.6 磁界を c 軸に平行に加えた場合のパンケーキ磁束モデルにおいて予想される磁束線の常伝導核の構造。

が低くなるのは磁束バンドルの長さが CuO_2 層間距離のオーダーで制限されるためにピン・ポテンシャルが小さくなり、磁束クリープの影響を顕著に受けるためだとされている。もしこれが事実だとすると臨界電流特性は結晶構造に直接影響を受け、臨界温度及び臨界磁界等の超伝導パラメータのように材料によって決定されることになり、臨界電流特性の改善がかなり困難となる。

1.7 超伝導体の次元性による厚さ依存

図 1.7、1.8を見ると、3 次元的である Y-123 の不可逆磁界は厚さとともに大きくなっている⁴⁾。2 次元的な Bi-2212 も同様に厚さ d によって不可逆磁界が大きくなっている⁵⁾。この二つの図から分かることは次元性に関係なく厚さに比例して不可逆磁界が決されることがわかる。ここで図 1.7 の glass-liquid 転移温度 T_g/T_c は磁束線が融解して液体状態となり、ピンに捕らわれなくなる温度であり、これはピン止めされなくなり J_c がゼロと見なされる不可逆磁界 $B_i(T)$ の逆関数である不可逆温度と同等である。したがって不可逆磁界 $B_i(T)$ が超伝導体の厚さに依存するという傾向は、超伝導体の次元性によらないことがわかる。

図 1.7 三次元的な Y-123 の glass-liquid 転移温度 T_g/T_c の厚さ依存性。

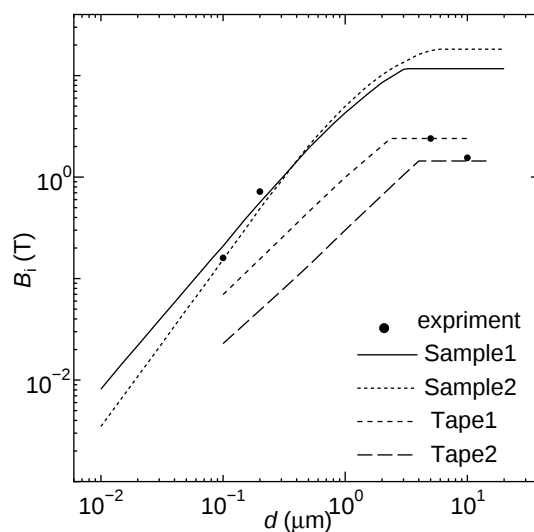


図 1.8 二次元的な Bi-2212 の不可逆磁界の厚さ依存性。

1.8 Bi-2212 試料におけるピーク効果

図 1.9は Bi-2212 の単結晶の臨界電流密度の磁界依存性を示したものである⁶⁾。磁界が 70 mT 付近で臨界電流密度 J_c の飛びが生じている。このような場合を含めて、本来は磁界の増加とともに単調に減少するはずの臨界電流密度がある磁界でピークをもつ現象をピーク効果という。ピーク効果が起こる理由は様々である。一つは Y-123 などに見られる磁束線格子の disorder 転移で、磁束の塑性変形が関与する。すなわち、何らかのきっかけでピンの周囲で磁束線格子の剪断変形が生じ、動いた磁束線が別のピンにつかまったとすると、格子の歪みは大きくなり（場合によっては塑性変形が生じ）、弾性定数 C_{66} が小さくなる（格子の軟化）。これにより磁束線は変形しやすくなり、こうした連鎖反応により一挙に臨界電流密度が増大し、ピーク効果となる。また試料のピンニングが強くなるにつれて、 J_c が極大となるピーク磁界が低磁界側にシフトすることが知られている。この場合、十分にピンニングが強くなるにつれて臨界電流密度は磁界の増加とともに単調に減少するようになり、ピーク効果は消失する⁸⁾。

一方、二次元的な Bi-2212 では常伝導核が磁界の増加とともに三次元状態から二次元状態へ転移して軟化することで、ピンニングセンターに適応した形となってピーク効果が生じる。なお、Bi-2212 の場合、 J_c の不連続な飛びがあることから、このピーク効果は一次の相転移であると結論される。

図 1.9 Bi-2212 単結晶のピーク効果⁶⁾。

この Bi-2212 試料の磁束線の縦方向の弾性相関距離 l_{44} については具体的な値が求められている。

$$l_{44} = \left(\frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

図 1.10 にはその磁界依存性を示す⁶⁾。白丸は (1.29) 式の理論値で、黒丸は AC 法を使って求めた実験値である。これから弾性相関距離 l_{44} は $20\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 程度の値であることが分かる。なお、この l_{44} はクリープがないときの L の値である。

図 1.10 図 1.9 と同一試料についての弾性相関距離 l_{44} 実験値と理論値⁶⁾。

この場合の J_c の不連続な飛びは以下のように説明されている。磁束線の常伝導核が次元クロスオーバーする前後の状態はそれぞれ図 1.11(a)、1.11(b) のようになると考えられている。

図 1.11(a) が三次元状態で、(b) が二次元状態である。図 1.11(a) の三次元的状態では三次元的超伝導体と同様に、外側の磁束と内側の常伝導核は一体で、ともに弾性相関距離 l_{44} 程度の距離で変形する。一方、図 1.11(b) の二次元的状態では、外側の磁束はそれまでと同様に弾性相関距離 l_{44} 程度の距離で外部磁界の影響を受けて変形するが、内部の常伝導核はもっと短い特性長 l の距離で変形していると考えられる。

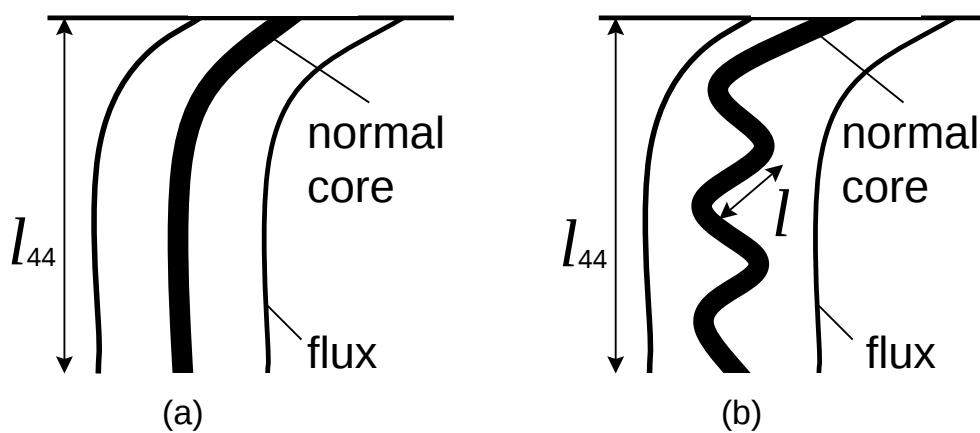


図 1.11 磁束線の転移。

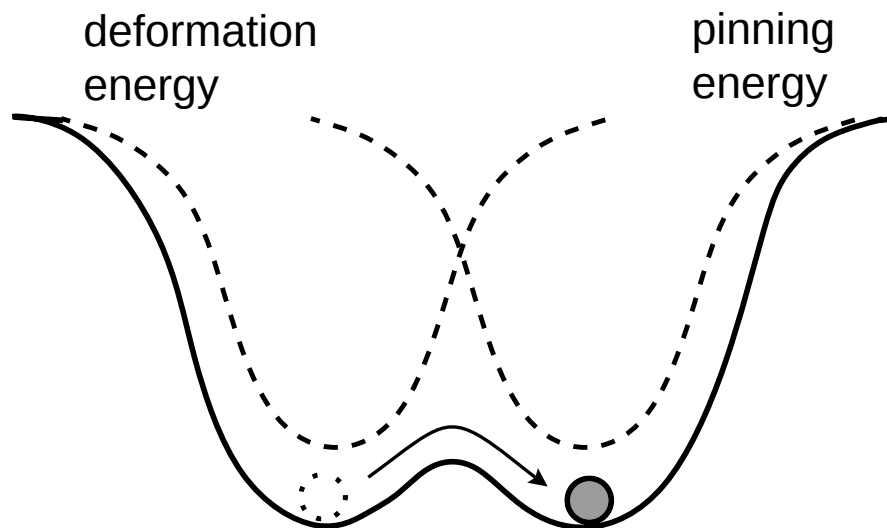


図 1.12 一次相転移。

なぜこのような一次の相転移が生じるか説明する。図 1.11(a) の状態では磁束線の変形が大きくなるので弾性エネルギーが低い、ピンニングエネルギーの利得も低い。一方、図 1.11(b) の状態では磁束線の常伝導核は大きく変形するため、弾性エネルギーが高くなるが、同時にピンニングエネルギーの利得が大きくなる。こうした二つの状態は図 1.12 に示されるようにともにエネルギーが極小の安定状態であると考えられる。そして、このうちよりエネルギーの低い状態が実現されることが考えられる。つまり、低磁界では磁束線が格子を組んだ状態に近い方が安定だが、高磁界になるとピンニングセンターによって磁束線が格子状態から大きく歪んだ方が安定となる。図 1.12 にこの一次相転移を模式的に示す。

1.9 本研究の目的

超伝導体の不可逆磁界を決定する要因として、上に述べたように超伝導体の次元性、ピンニングの強さの他に試料の厚さがある。一方でピーク効果についても超伝導体の次元性とピンニングの強さによって大きく左右される。そして、最近三次元的な Sm-123 の場合に試料サイズによってピーク効果が影響されることが明らかになった⁹⁾。すなわち、試料サイズが l_{44} 以下になるとピーク効果が消失する。したがって、こうした三次元的超伝導体では l_{44} (磁束クリープがない極限で L になる) が不可逆磁界とピーク効果の両方に関与している。

今回実験に使用する Bi-2212 は最も二次元的な超伝導体であり、試料の層間の結合が非常に弱く、Sm-123 のように試料サイズ l_{44} がピーク効果、不可逆磁界に影響するのかわからない。また、パンケーキモデルの予想では、磁束バンドルは縦方向には CuO_2 層間距離のオーダーで相関をもつと予想されているので、試料の厚さが CuO_2 層間距離以上になると、磁束バンドルの縦方向の長さが制限されて不可逆磁界も制限されることになる。本研究では最も二次元的な超伝導体 Bi-2212 薄膜、及び単結晶の磁化測定を行い臨界電流密度、不可逆磁界を評価し、磁束クリープ理論を用いて検討して、二次元超伝導体の試料サイズ l_{44} が不可逆磁界とピーク効果に及ぼす影響について調べる。それとともにパンケーキモデルが正しいかどうか調べる。

第 2 章 実験

2.1 試料

2.1.1 試料

本実験では、試料は東京工業大学から提供されたものと、九州工業大学の安田敬さんから提供された厚さの異なる 6 つの Bi-2212 であり、sample1、2、3、4 は薄膜試料、sample5、6 は単結晶試料で、薄膜はレーザーアブレーション法により MgO 基盤上に作製され、単結晶は KCl フラックス法により作製された。六つの試料の諸元を表 2.1 に示す。これらの c 軸は試料の広い面に垂直に配向している。

表 2.1 各試料の諸元

Sample	厚さ	T_c
1	約 $0.1 \mu\text{m}$	60 K
2	約 $0.2 \mu\text{m}$	72 K
3	約 $0.5 \mu\text{m}$	82 K
4	約 $1.0 \mu\text{m}$	79 K
5	約 $5.0 \mu\text{m}$	86 K
6	約 $10 \mu\text{m}$	88 K

2.1.2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法は図にその概略を示すように、高エネルギーのパルスレーザー光を原料ターゲットに照射し、その際に叩き出されたターゲットの粒子を基板上に堆積させる方法である。具体的には基板とターゲッ

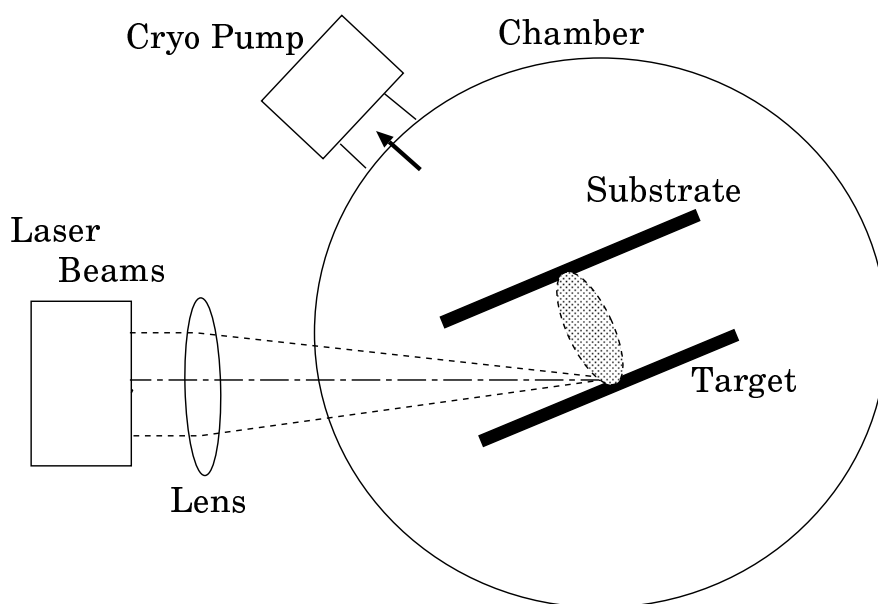


図 2.1 薄膜作製のレーザーアブレーション装置の例。

トを設置したあと、チャンバー内を真空にし、基板を 950 ～ 990 程度に加熱し、次に酸素ガスを導入する。準備の終わったところでレーザーをターゲットに照射する。成長表面に到達する粒子は、運動エネルギーを有した励起化学種であり、低温成長および非平衡相の成長に適する。膜組成はほぼターゲット組成と同じになるのが特徴である。また、大きな成膜速度を得ることができる上に、レーザー出力およびレーザー光照射頻度を変えることで、平均成膜速度を自由に制御することができる。しかし、プラズマの生成を伴う方法であるため、成膜過程に複雑な点が多く、また表面に入射する粒子に関連するほとんどのパラメータは、独立に制御することが困難である。

2.1.3 MgO 基板

レーザーアブレーション法で粒子を基板上に堆積させる場合に、ここでは MgO 基板を使用した。MgO 基板を使う理由は、成膜温度が高いためマイクロ波素子応用の際に誘導損失が低い MgO が基板として適している。また MgO が超伝導試料との熱膨張率の差が小さく歪みが小さくなりそのことにより界面エネルギーが小さくなりクラックが発生しにくくなる。結晶の配向が良くなるなどの理由がある。

2.1.4 KClフラックス法

フラックス法は目的の物質とは別の溶剤に目的の物質を溶かし、徐冷していき目的の物質より融点の高い溶剤が液体状態であることを利用して晶出させる方法である。KClフラックス法は、その溶剤をKClとし、870℃から760℃まで10℃/hの速度で冷却し目的の結晶体を得る。次に結晶体とフラックスを分離させる方法として、機械的に分離する方法があるが結晶に損傷を与える危険性が高いため高温のフラックス溶融状態で結晶とフラックスを分離する方法で分離した。

2.2 測定方法

測定はSQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) を用いて、試料の c 軸方向の外部磁界に対する直流磁化を測定した。

2.2.1 臨界電流密度 J_c の導出

ここで幅 a 、長さ b の平板状超伝導体 ($a > b$) に垂直に磁界を加えた場合について考える。具体的に磁化から Bean モデルを用いて臨界電流密度を求める。超伝導体へ4方向から磁束が侵入する場合、臨界電流密度が等方的であれば侵入の様子は図 2.2(a) のようになる。

したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント m は図 2.2(b) のようになる。磁界の方向の試料の厚みを t とすると

$$m = \frac{J_c b^2}{6} (3a - b) t \quad (2.1)$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは m を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c b}{6a} (3a - b) \quad (2.2)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6a}{b(3a - b)} \Delta M \quad (2.3)$$

から評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁化の測定値の読みは [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.4)$$

このように ΔM を測定することにより J_c を評価することができる。また、各温度で臨界電流密度が $J_c = 1.0 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ となる磁界で不可逆磁界 B_i を定義している。

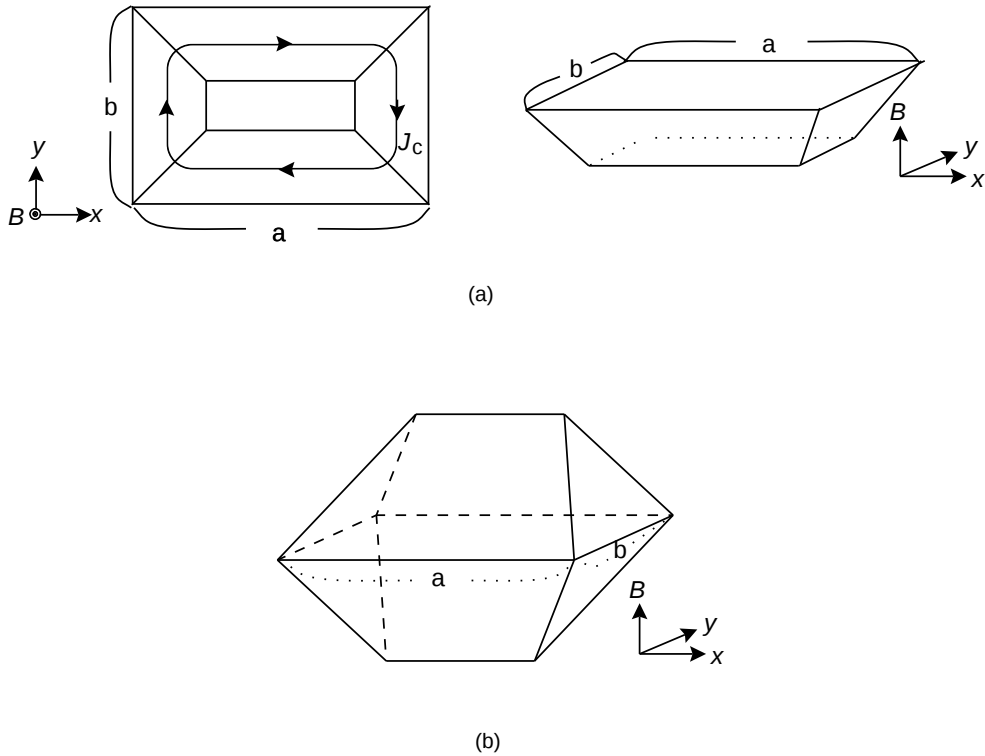


図 2.2 (a)4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。

第 3 章 実験結果および考察

3.1 実験結果

3.1.1 臨界電流密度測定

厚さ d を大きく変化させた Sample 1、2、3、4、5、6 の磁界に対する臨界電流密度 J_c を図 3.1 に示す。それによれば試料の厚さが $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ までは J_c が磁界増加とともに単調に減少しているが、試料の厚さ d が $1.0 \mu\text{m}$ 以上では、温度が 10 K から 30 K の範囲でピーク効果が観測された。このピーク磁界の位置は $10^{-2} \text{ T} \sim 10^{-1} \text{ T}$ までの間で起きており、温度によらずほぼ一定である。 $5.0 \mu\text{m}$ 以上の厚みのものの特性は、これまでの単結晶試料と同様で、磁束線はバルクな状態と同様であると考えられている。したがってこのピーク効果は前述した、磁束の常伝導核の次元クロスオーバーによるものと考えられる。よって、厚さが $1.0 \mu\text{m}$ 未満でピーク効果が消失したということは常伝導核の特性長が $1.0 \mu\text{m}$ 未満であるということの意味している。

3.1.2 不可逆磁界の温度依存性

Sample 1、2、3、4、5、6 の温度に対する不可逆磁界 B_i を図 3.2 に示す。図 3.1 に試料の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ 以上になるとピーク効果があらわれることを示したが、この厚み以上で、温度が 25 K 程度の臨界点から下がるにつれて不可逆磁界が急激に大きくなるという、従来の大きな単結晶についての結果と同様となる。一方薄い試料では不可逆磁界の増加はゆるやかになっている。

各試料の不可逆磁界 B_i の規格化温度依存性をまとめて、図 3.3 に示す。各試料で臨界温度 T_c が異なるため規格化した。図から分かるように $T/T_c = 0.3$ 以下の低温領域では不可逆磁界 B_i は試料の厚さが厚くなるにつれて

増加しているが、一方で、 $T/T_c = 0.4$ 以上の高温領域になると不可逆磁界 B_i は厚さで変化していないように見える。

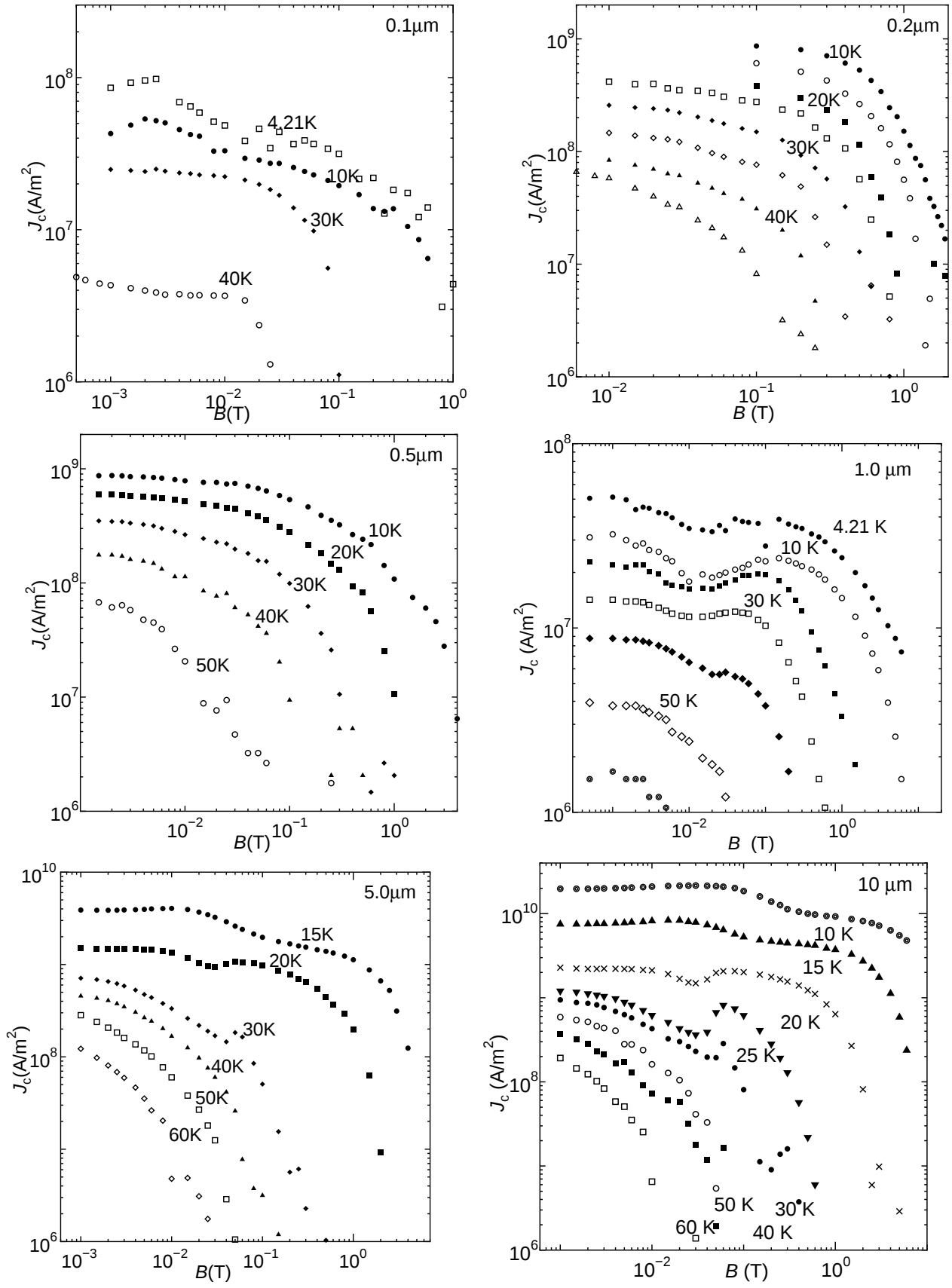


図 3.1 各サンプルの磁界に対する臨界電流密度 J_c 。

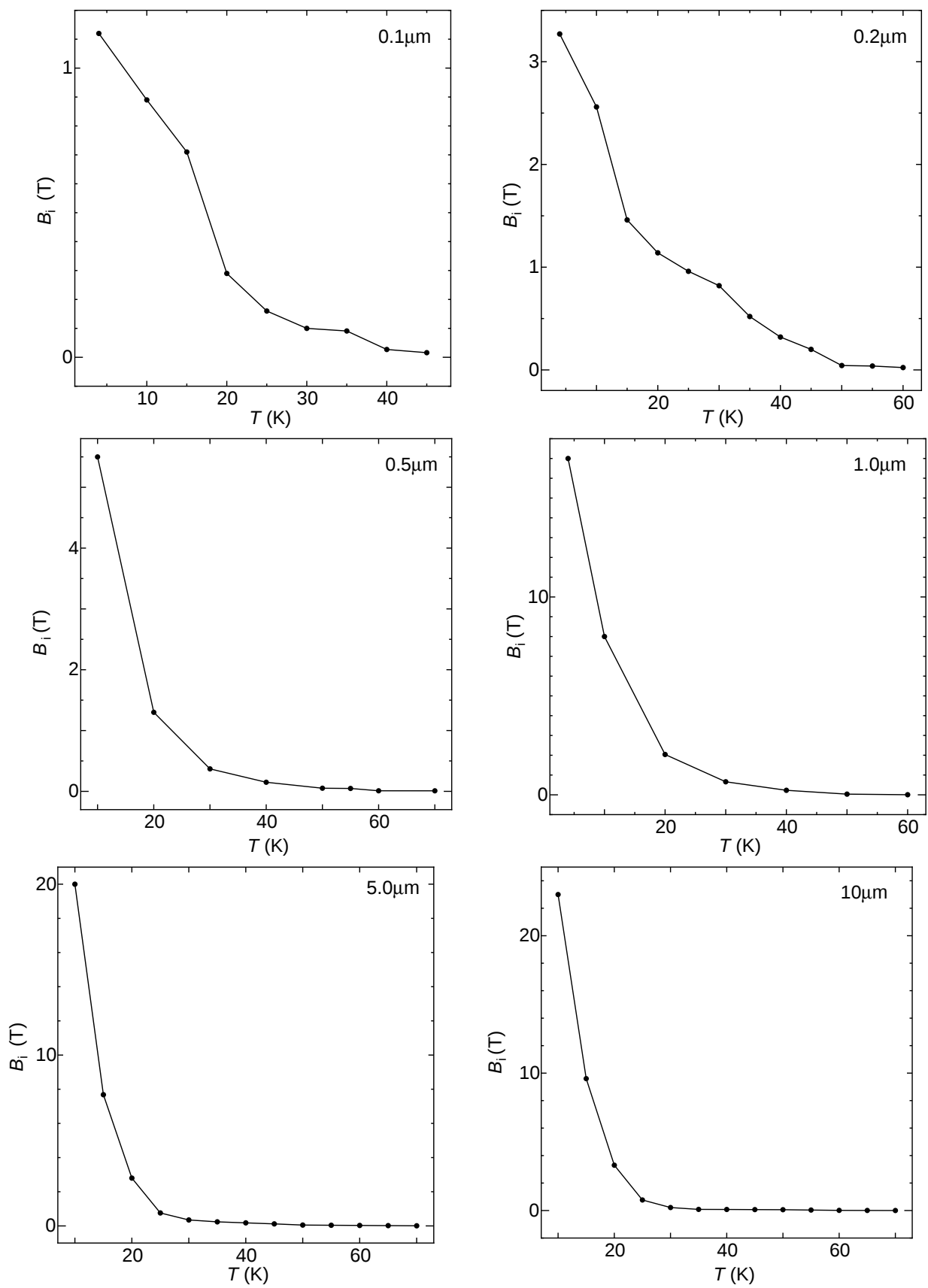


図 3.2 各サンプルの温度に対する不可逆磁界 B_i 。

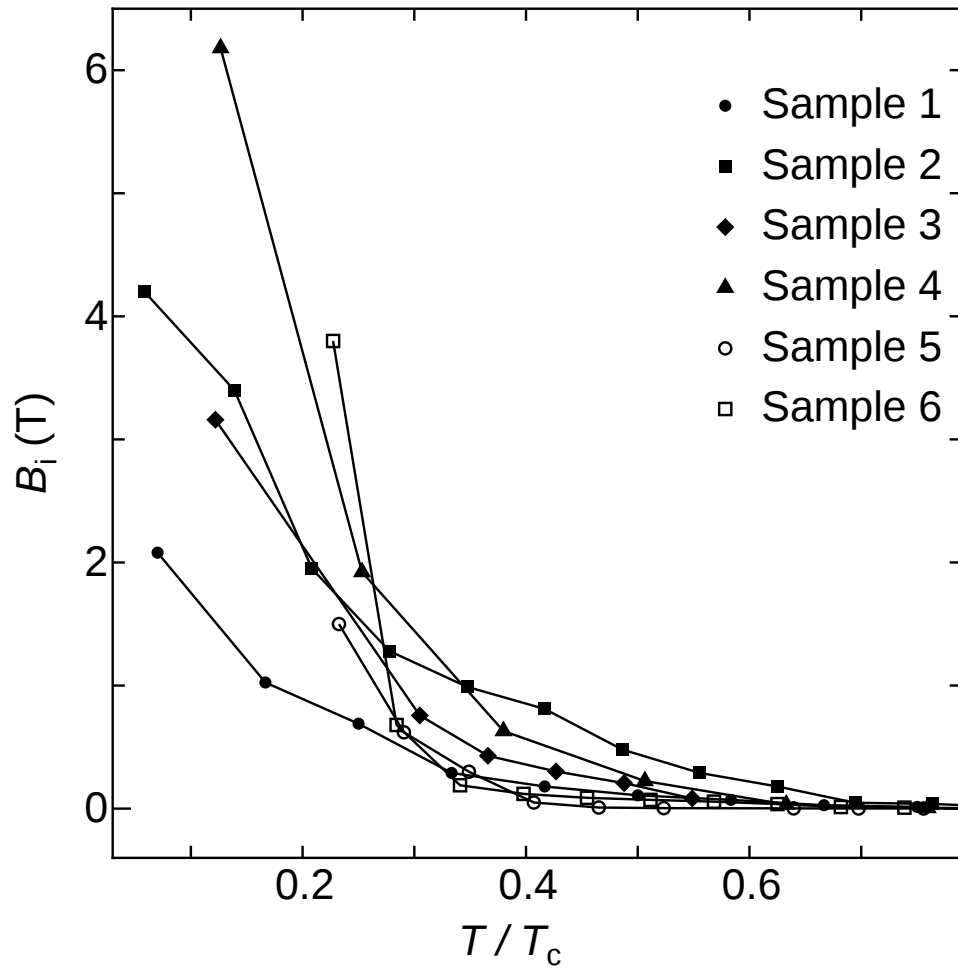


図 3.3 各試料の規格化温度に対する不可逆磁界 B_i

3.2 検討および考察

3.2.1 不可逆磁界の厚み依存性

図 3.3から分かるように $T/T_c=0.3$ 以下の低温領域では不可逆磁界 B_i は試料の厚さが厚くなるにつれて増加しているが、一方で、 $T/T_c=0.4$ 以上の高温領域になると不可逆磁界 B_i は直接厚さには関係なく、いろいろな要因で変化しているように見える。ここで不可逆磁界特性が異なる低温側と高温側に分けて議論する。

まず低温側では磁束の常伝導核は二次元状態にあると予想される。20 Kにおける不可逆磁界 B_i の厚み依存性を図 3.4に示す。この結果から、この温度領域における不可逆磁界 B_i の試料厚み依存性が確認される。

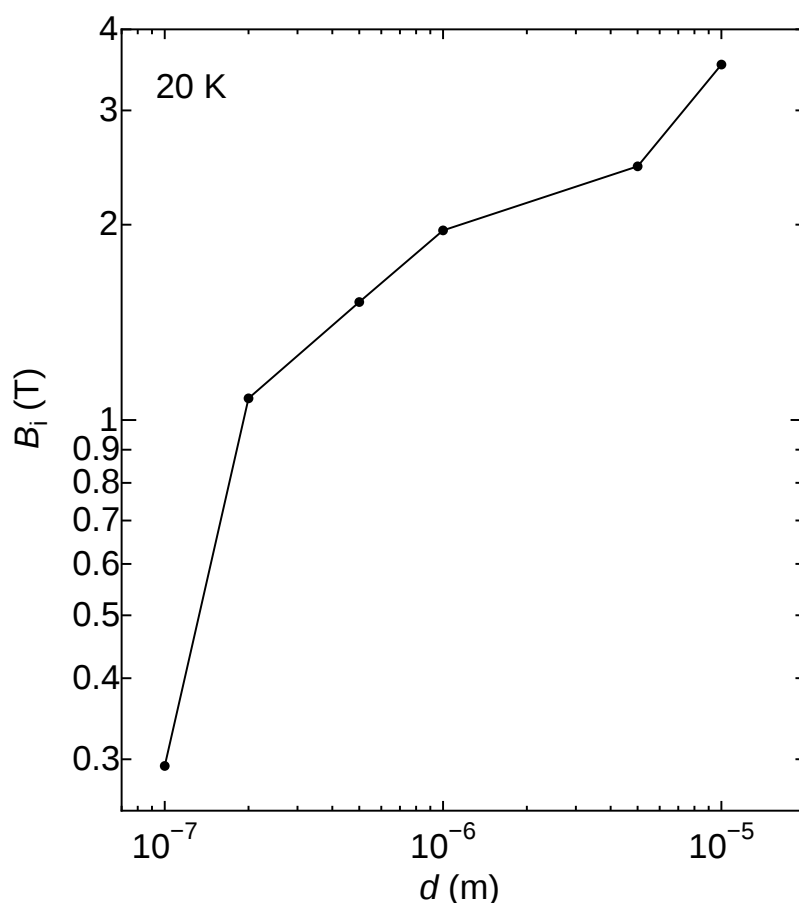


図 3.4 厚みと不可逆磁界 B_i の関係。

集合的磁束クリープ理論によるとピンニング・ポテンシャル U_0 はクリープがないとしたときの仮想的臨界電流密度 J_{c0} によって表される。 U_0 はピンニング力と磁束バンドルの体積に依存することが知られている。第1章の式(1.1)の第二項を無視した E - J 曲線においての (U が J の関数であることに注意) $E = E_c$ において J_c を定義する。不可逆磁界において $J_c = 0$ となることから、活性化エネルギーが $U = U_0$ となり、

$$E_c = B_i a_f \nu_0 \left[\exp \left(-\frac{U_0(B_i)}{k_B T} \right) \right] \quad (3.1)$$

の条件から不可逆磁界が求まる。式(3.1)より $U_0(B_i)$ を求めると、

$$U_0(B_i) = k_B T \log \left(\frac{B_i a_f \nu_0}{E_c} \right) \quad (3.2)$$

となる。ここでは簡単のため J_{c0} の分布を無視している。第1章より、超伝導体の厚さ d が縦方向磁束バンドルサイズ L より大きい場合にはピン・ポテンシャルは式(1.22)で与えられる。この中の磁束クリープがないとしたときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} の温度及び磁界依存性は式(1.26)で与えられる。これらと式(3.2)から

$$B_i^{\frac{3-2\gamma}{2}} = \left(\frac{K_1}{T} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m \quad (3.3)$$

が得られる。ここで

$$K_1 = \frac{0.835 g^2 A^{1/2}}{\pi^{3/2} \log \left(\frac{B_i a_f \nu_0}{E_c} \right)} \quad (3.4)$$

である。

一方、 d が L より小さい場合には U_0 は式(1.23)で与えられ、同様にしてこれと(1.26)式を式(3.2)に代入し

$$B_i^{\frac{3-2\gamma}{2}} = \frac{K_2}{T} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{m/2} d \quad (3.5)$$

を得る。ただし

$$K_2 = \frac{4.23 g^2 A^{1/2}}{2\pi^2 \log \left(\frac{B_i a_f \nu_0}{E_c} \right)} \quad (3.6)$$

である。

ここで仮想的に試料の厚さを厚くしていき L になったときに不可逆磁界が飽和するが、このときの不可逆磁界の値を B_{imax} とすると、 d が L より小さい場合には

$$B_{\text{imax}}^{\frac{3-2\gamma}{2}} = \left(\frac{K_1}{T} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m \quad (3.7)$$

一方、 d が L より大きい場合には

$$B_{\text{imax}}^{\frac{3-2\gamma}{2}} = \frac{K_2}{T} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{m/2} L \quad (3.8)$$

式 (3.3)、式 (3.5)、式 (3.7)、式 (3.8) より、

$$\begin{aligned} \left(\frac{B_i}{B_{\text{imax}}} \right)^{\frac{3-2\gamma}{2}} &= \frac{d}{L} ; \quad d < L \\ &= 1 ; \quad d > L \end{aligned} \quad (3.9)$$

となる。この結果によれば、 $d < L$ の範囲において不可逆磁界は d とともに増大しており、図 3.4 の結果を支持していると考えられる。

3.2.2 ピーク効果の臨界厚み

図 3.1に見られるように、試料の厚さ d が $1.0 \mu\text{m}$ 以上で、温度が 30 K 以下でピーク効果が観測された。上述のようにこのピーク効果は磁束線の常伝導核が三次元状態から二次元状態に次元クロスオーバーすることとピンニング現象の関連によって起きる。すなわちピンニングによる常伝導核の変形の特成長を l とすると、これは低温の三次元状態では l_{44} と同じであるが、次元クロスオーバーによりピーク効果の時に不連続的に短くなり、常伝導核はランダムに空間に分布したピンに適応した形をとり、臨界電流密度が急激に増加すると考えられる。

ここで、ランダムに分布する弱いピンニングセンターの場合、そのすべてがピンニングに有効には働かない。 l の長さの常伝導核が出会うピンニングセンターの数は l に比例する。その中で磁束を有効に捕らえるように働く個数は、 $l^{1/2}$ に比例する程度である。したがって1個当たりの確率で見ると $l^{1/2}/l = l^{-1/2}$ となり、これから $J_c \propto l^{-1/2}$ の関係となる。これを集合的ピンニング理論という。図 1.9の例では、ピーク効果による不連続な臨界電流密度の増加の割合は約 4～5 倍である。したがって三次元状態での常伝導核の特性長 l は l_{44} の約 $1/16 \sim 1/25$ 程度であると予想できる。図 1.10より、 l_{44} は大体 $20 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の値であることから、この単結晶試料の場合、常伝導核の特性長 l は $1 \mu\text{m}$ 程度であると予想できる。

一方、本実験から得られたピーク効果の現われる臨界の厚みは図 3.1より、 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の間にあることから、 l の値は大体一致する。したがって、常伝導核の特性長は約 $1 \mu\text{m}$ 程度ということが明らかになった。

常伝導核の特性長は約 $1 \mu\text{m}$ 程度という値は、超伝導体の結晶パラメータ ($\sim 1\text{nm}$) よりはるかに長い。これはパンケーキ磁束モデルの予想とは異なっている。この常伝導核の特性長が約 $1 \mu\text{m}$ 程度ということは磁束線がパンケーキ磁束モデルのような完全な二次元状態ではなく準二次元状態であることを示している。

3.2.3 「磁束」と「常伝導核」の二重性

以上のことから、Bi-2212 はピーク効果が現れ始める試料の厚さが約 $1\ \mu\text{m}$ であり、これは「常伝導核」の特性長の長さに等しいので、「常伝導核」の特性長が臨界電流密度を決定しているといえる。また図 3.4 より不可逆磁界は Bi-2212 の厚さに比例して大きくなっていた。今回使用した試料の厚みが最大 $10\ \mu\text{m}$ であったので、そのような結果になったと思われる。もし試料の厚さが縦方向の磁束バンドルサイズである l_{44} の値 $20\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ であれば不可逆磁界は l_{44} 以上の厚さでは一定になっていると予想される。

このことは最も二次元的な試料である Bi-2212 は、三次元的な試料である Sm-123 では見られなかった、二次元的な状態での外側の「磁束」と、内側の「常伝導核」の二重性があることを示している。

第 4 章 結論と今後の課題

4.1 結論

厚さの異なる 6 つの Bi-2212 薄膜において不可逆磁界を測定した。また、測定結果を検討してみた結果、以下のことが明らかになった。

- 厚みを薄くしていくと磁束線のクロスオーバーによるピーク効果が消滅する。この臨界厚みはサブ μm のオーダー。
⇒ 「常伝導核」の特性長 l が J_c を決定
- 低温では（二次元「常伝導核」）では二次元状態では試料の厚みに比例して不可逆磁界は大きくなる。
⇒ 不可逆磁界は「磁束」の特性長 L によって大きくなると思われる
- Bi-2212 は Sm-123 に見られなかった
「磁束」格子と「常伝導核」格子の二重性が存在する。
「磁束」格子の特成長 L がバンドルサイズを決定
「常伝導核」格子の特成長 l が J_c を決定

4.2 今後の課題

今回は試料の厚みが最高 $10\ \mu\text{m}$ までであったが、試料の厚みが弾性相関距離である $30\ \mu\text{m}$ 程度になると不可逆磁界が飽和するのか確かめる必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大な御指導、御助言を頂いた松下照男教授に深く感謝します。また実験等に協力していただいた他、いろいろと助言や指導をして頂いた、小田部荘司助手、和田浩志さんに深く感謝します。そして実験に用いた Bi-2212 薄膜試料を提供して頂いた東京工業大学の井口家成教授、内山哲治氏、Bi-2212 単結晶試料九州工業大学の安田敬氏に感謝します。最後に本研究を行うにあたり、色々と支援を頂いた松下研究室の皆さんに深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) P.W.Anderson,Y.B.Kim: Rev.Mod.Phys.**36**(1964)p.36
- 2) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Yamafuji: Proc. 1994 Topical International Cryogenic Materials Conference (World Scientific, Singapore) p.32.
- 3) J.R.Clem *PhysRevB* **43**(1991)7837.
- 4) L.Civale,T.K.Worthington,A.Gupta *PhysRevB***43**(1991)5425.
- 5) 山浦俊介 九州工業大学修士論文 (平成 13 年 2 月) p.35
- 6) T.Matsushita,T.Hirano,H.Yamato,M.kiuchi,Y.Nakayama,J.Shimoyama and Kishio:Supercond.Sci.Technol.**11**(1998)925.
- 7) 松下照男, 平野達也, 大和秀好 :Bi-2212 超伝導体と Y-123 超伝導体におけるピーク効果 p.63
- 8) H.Kupfer,Th.Wolf,C.Lessing,A.A.Zhukov,X.Lancon,R.Meiner-Hilmer,W.Schauver and H.Wuhl:Phys.Rev.B 58(1998)2886.
- 9) Y. Takahama, H. Suematsu, T. Matsushita and H. Yamauchi Dependence of Peak Effect on the Particle Size in Superconducting $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Powder Samples Physica C, Vol. 338, Nos. 1&2, 平成 12 年 8 月 pp. 115–120.