

異方性の小さい Bi-2212 超伝導体の 凝縮エネルギー密度

今田 丈貴

2005 年 2 月 28 日

電子情報工学科

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	凝縮エネルギー密度	2
1.3	磁束クリーブ	2
1.3.1	磁束クリーブおよびフローによる電界	5
1.3.2	ピン・ポテンシャル・エネルギー	6
1.4	要素的ピン力の加算理論	9
1.5	不可逆磁界	11
1.6	超伝導体の異方性	12
1.7	本研究の目的	14
第2章	実験	15
2.1	試料	15
2.1.1	FZ法	15
2.1.2	タンDEM加速器	16
2.2	実験方法	16
2.2.1	磁化測定	16
2.2.2	異方性パラメータ測定	18
第3章	実験結果および検討	20
3.1	実験結果	20
3.1.1	臨界電流密度の磁界依存性	20
3.1.2	臨界電流密度の温度依存性	23
3.1.3	不可逆磁界の温度依存性	25
3.1.4	凝縮エネルギー密度	25
3.1.5	凝縮エネルギー密度と異方性パラメータとの関係	27

3.1.6	熱力学的臨界磁界の温度依存性	29
第4章	結論と今後の課題	33
4.1	結論	33
4.2	今後の課題	33
参考文献		36

表目次

2.1	試料の諸元	16
2.2	試料のサイズ	17

図目次

1.1	常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置。	3
1.2	磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係。	4
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。	8
1.4	ピンの捕獲率の磁場特性 ³⁾ 。	10
1.5	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	11
1.6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。	13
1.7	c 軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化。	13
2.1	FZ 法で単結晶が生成される様子	18
2.2	(a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布	19
3.1	$T/T_c = 0.25$ での臨界電流密度の磁界依存性	21
3.2	試料 A, B, C, D, E, F のピーク磁界の温度依存性	22
3.3	試料 E の臨界電流密度の温度依存性	24
3.4	試料 F の臨界電流密度の温度依存性	24
3.5	試料 A, B, C, D, E, F の不可逆磁界の温度依存性	26
3.6	試料 A, B, C, D, E, F の凝縮エネルギー密度の温度依存性	27
3.7	$T=5\text{K}$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係	30
3.8	$T/T_c=0.25$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係	30
3.9	$T/T_c=0.65$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係	30
3.10	低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性	31
3.11	高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性	32

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1911 年、液体ヘリウムの製造技術を持っていたオランダのカメリン・オネスによって水銀が 4 K 付近の温度で電気抵抗がゼロになるという超伝導現象が発見され、それ以降多くの科学者により超伝導に関する研究がされてきた。そして 1957 年には超伝導発現機構を説明する BCS 理論が登場し、量子現象のマクロレベルでの出現という超伝導の驚くべき本質を見事に説明した。1986 年、ベドノルツとミュラーにより銅を含む酸化物が 30 K という転移温度を示すという驚くべき報告が発表され、世界中で一斉に銅酸化物超伝導体の研究が始まった。酸化物高温超伝導体において、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 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 Y 系、Bi 系、Tl 系、Hg 系などが知られている。

超伝導現象は電気抵抗ゼロ、完全反磁性という特異な性質を持つため応用への期待も大きい。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。しかし、応用の期待が大きい酸化物超伝導体は、電気抵抗ゼロで流せる電流密度の最大値である臨界電流密度 J_c が低い傾向があるため、実用化に対して多くの問題を抱えている。この J_c を決定する主因は量子化磁束のピンニングである。磁界中において超伝導体に電流を流すと、内部の量子化磁束に Lorentz 力が働き、この力により量子化磁束が動くと誘導起電力が生じて電気抵抗が発生するため、常伝導体と同様の性質を示す。この量子化磁束の運動を妨げる作用をピンニングという。このピンニングによる力 (ピン力) を強めることにより、より大きい J_c を得ることが可能である。

1.2 凝縮エネルギー密度

ピンとはピン力の発生源を担い、ピンの種類としては超伝導作成時に元来含まれる酸素欠損、結晶界面の他に重イオン照射などにより外部から導入される柱状欠陥などがある。これらのピンの多くは常伝導状態であり、図 1.1 のように中心に半径がコヒーレンス長 ξ 程度の常伝導核を持つ磁束線がこうした欠陥と交わることで、交わった体積分だけエネルギー的に得をする。したがってこの状態で電流を流し、磁束線に Lorentz 力が働いてピンから超伝導部分に移動しようとしても元へ戻るよう引力的な相互作用が起きる。この力の最大値を要素的ピン力と言う。これが常伝導相互作用によるピン止めのメカニズムである。よってピン力は常伝導状態と超伝導状態の自由エネルギー密度の差である凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ により決定され、凝縮エネルギー密度が大きいほどピン力は大きくなる。ただし B_c は熱力学的臨界磁界である。

通常、単位体積中のピンが及ぼす力 F_p は J_c と外部磁界 B の積に等しい。そのため J_c を大きくするためには、ピン力を強くするか単位体積中のピンの数を多くすることが考えられる。しかしそういうことが実現可能であるかどうかを明らかにする必要がある。そこでピンの向上、応用に適した超伝導体かを見極めるため、凝縮エネルギー密度の評価は重要である。

凝縮エネルギー密度は超伝導体の異方性の影響を強く受けるため、異方性の大きい Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$) 超伝導体の凝縮エネルギー密度は他の超伝導体に比べてかなり小さいものと予想できる。しかし、この異方性の問題は超伝導体にキャリアドーピングすることで改善されることが知られている。しかし、凝縮エネルギー密度を直接測定する適当な方法が無いことから、これまで定量的な評価がなされなかった。本研究では重イオンを照射し人為的にサイズのわかる柱状欠陥を導入した。そのため適用可能になった磁束クリープ理論・加算理論を用いて凝縮エネルギー密度を定量的に評価した。そして求めた凝縮エネルギー密度から結晶内の超伝導体機構を予想する。

1.3 磁束クリープ

磁束線がピンに捕らわれている場合、ピンのある場所ではエネルギーが低い状態にある。磁束線の集団である磁束バンドルは熱によってピン・ポテ

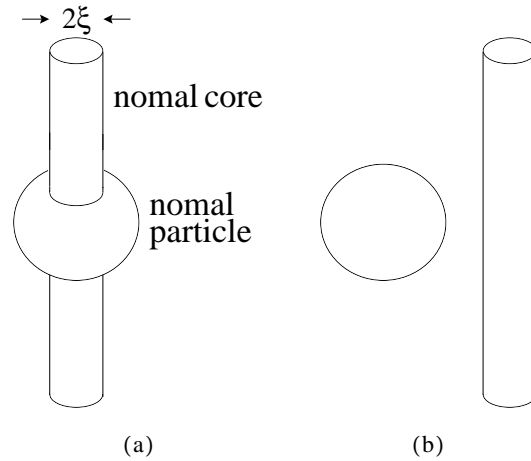


図 1.1 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置。

ンシャルの中で振動しており、磁束クリープとはこの熱振動によって磁束バンドルがある確率で障壁 U を飛び越えてしまう現象のことをいう。超伝導体に電流を流すと磁束バンドルに Lorentz 力が働くが、この状態で磁束バンドルを仮想的に変位させていった場合のエネルギー変化を図 1.2 に示す。点 A は、磁束バンドルがピン止めされている状態であり、エネルギーが全体的に右下がりになっているのは、Lorentz 力による仕事を考慮しているためである。電流を流さない場合つまり Lorentz 力が働かない場合、エネルギー図は水平になる。このときの活性化エネルギー U がピン・ポテンシャル U_0 と等しい。磁束クリープが生じると、磁束バンドルが捕まっている点 A のピンニング・センターからはずれ点 B の障壁を越え、Lorentz 力方向に動き出してしまふ。この障壁を越えて動き出してしまふ確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる (k_B は Boltzmann 定数)。また、1 度の跳躍で移動する距離 a は次にピン止めされる位置 C までの距離であるが、バンドルのエネルギー状態はその磁束線格子間隔磁束 a_f だけの変位に対してほぼ周期的になると考えられるので、 a は a_f 程度としてもよい。磁束クリープを起こして生じる電界の大きさは、ピン・ポテンシャル内での振動周波数を ν_0 とすると

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

で表される。ただし U' は Lorentz 力と反対側のエネルギー・バリアーである。

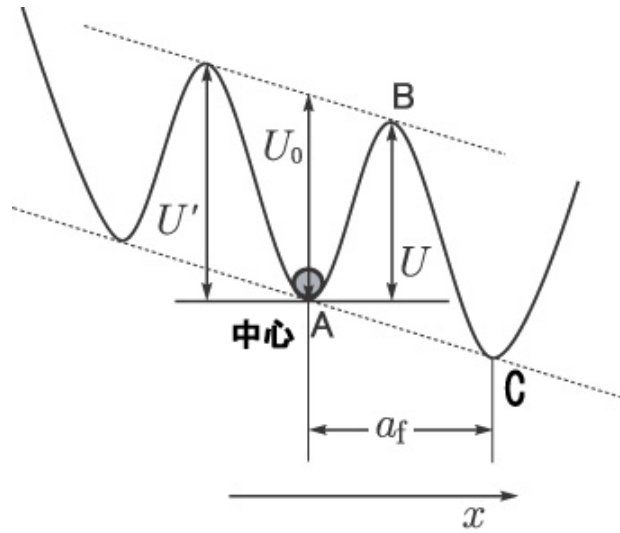


図 1.2 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係。

ここで、磁束バンドルの中心位置を x とし、図 1.2 のポテンシャルに以下の正弦波的なものを仮定する。

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

ここで $k = 2\pi/a_f$ である。 V を磁束バンドルの体積とすると、 $f = JBV$ は磁束バンドルに働く Lorentz 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、 $2f/U_0 k = 1$ でなければならず、このときの電流密度 J が磁束クリープがないとした場合の仮想的な臨界電流密度 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、

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

の関係が得られる。これより (1.1) 式は

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

と表すことができる。

1.3.1 磁束クリープおよびフローによる電界

磁束クリープにより生じる電界成分は $j > 1$ の磁束フロー状態を含めて

$$\begin{aligned} E_{cr} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; \quad j < 1 \\ &= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; \quad j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.9)$$

で与えられると仮定する。一方、磁束フローによる電界成分は

$$\begin{aligned} E_{ff} &= 0; \quad j < 1 \\ &= \rho_f (J - J_{c0}); \quad j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.10)$$

で与えられる。ここで ρ_f はフロー比抵抗である。そして、全体の電界は

$$E = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (1.11)$$

のように近似して与えられるとする。これは $j < 1$ のときには全体の電界は磁束クリープのみの電界となり、 $j \gg 1$ のときには磁束フローによる電界が支配的にな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

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m (B + B_0)^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \quad (1.12)$$

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り、 B_0 は J_{c0} が $B \rightarrow 0$ で発散しないように仮定した定数である。一般に酸化物超伝導体では遷移幅が広いことから内部が不均一であり、また弱結合などもあって実質的なピン力の大きさも広く分布していると思われる。簡単に (1.12) 式中で磁束ピンニングの強さを表す A のみが以下のような分布を持つと仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.13)$$

ここで K は規格化定数であり、 σ^2 は分布を表すパラメータである。また A_m は A の最頻値である。このような A の分布を考慮にいと全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.14)$$

で与えられる。

1.3.2 ピン・ポテンシャル・エネルギー

磁束クリープ現象に於いて最も重要なパラメータであるピン・ポテンシャル U_0 を理論的に見積もる。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

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.15)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.16)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.17)$$

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。ここでは点状ピンを仮定するため $\zeta = 2\pi$ を用いる。また、 J_{c0} と α_L 、 d_i の間には、

$$J_{c0}B = \alpha_L d_i \quad (1.18)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.19)$$

を得る。(1.19)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) のようなバルクな場合で考えてみると、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、

$$V = LR^2 \quad (1.20)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

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

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

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

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ R は

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

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

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

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、

$$R = g a_f \quad (1.25)$$

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り、この値は磁束クリープ下での臨界電流密度が最大となるように決定される²⁾。 g^2 は (1.23) 式と (1.25) 式から

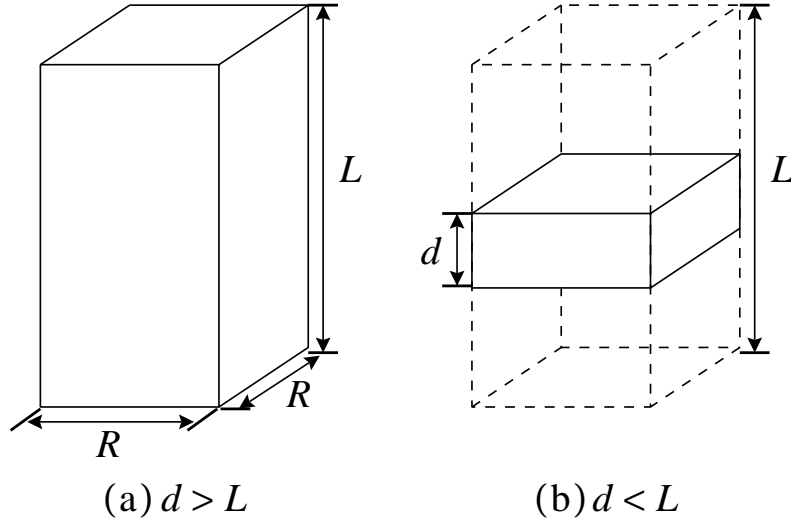


図 1.3 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.26)$$

で与えられる。したがって、磁束バンドルの体積 V は (1.20) 式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.27)$$

となる。

したがって (1.19) 式、(1.27) 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り、ピン・ポテンシャルは (1.19) 式、(1.20) 式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.28)$$

となる。ここで (1.21) 式、(1.25) 式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.29)$$

となるが、ここで、 ϕ_0 を磁束量子とすると $a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2}$ であり、

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

となる。

以上は超伝導体試料が十分大きい場合であるが、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

$$V = dR^2 \quad (1.31)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

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

となる。

1.4 要素的ピン力の加算理論

超伝導体の c 軸に平行に円柱状欠陥を導入し、磁界を c 軸と平行に加えた場合を考える。柱状欠陥の要素的ピン力 f_p は、ピンの半径を R 、縦方向の長さを t 、 a - b 平面内のコヒーレンス長を ξ として

$$\begin{aligned} f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi t; \quad \xi < R \\ &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 R t; \quad \xi \geq R \end{aligned} \quad (1.33)$$

と表される。また図 1.4 はピンの捕獲率のコンピューターシミュレーションの図である³⁾。ここで高磁界に行くほど捕獲率が小さくなっていることが分かる。これを近似した高磁界特性 τ は

$$\tau = \frac{B_\phi}{B + B_\phi} \quad (1.34)$$

で表される。よって有効な要素ピンは

$$f'_p = f_p \tau \quad (1.35)$$

と表される。また、ピンの濃度 N_p は磁束格子間とピンの間隔が等しくなるマッチング磁界 B_ϕ とピンと平行な方向の超伝導体の厚さ d を用いて $N_p = B_\phi / \phi_0 d$ と表せる。ただし、 ϕ_0 は磁束量子である。しかし、ピンはランダムに分布しており、すべての磁束線をピン止めしているわけではない。ここでピン濃度 N_p と磁束線が出会う確率と高磁界特性 τ の積で与えられる有効ピン濃度 N'_p を定義する。外部磁界 B をかけたとき、単位体積当たりの磁

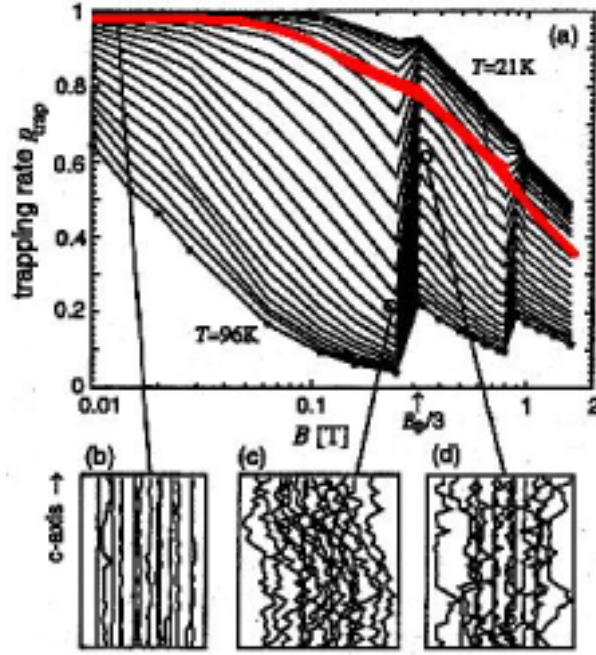


図 1.4 ピンの捕獲率の磁場特性³⁾。

束線の本数は $B/\phi_0 d$ と表せる。ピンの体積は $\pi r^2 d$ なので、その磁束線が1個のピンと出会う確率はこれら2つの積与えられ $B\pi R^2/\phi_0$ と評価できる。よって、有効なピン濃度 N'_p は

$$N'_p = \frac{\pi R^2 B B_\phi^2}{d\phi_0^2 (B + B_\phi)} \quad (1.36)$$

となる。ここでクリープがないときの仮想的な巨視的ピン力密度 F_{p0} を

$$F_{p0} = J_{c0} B = \eta N'_p f_p \quad (1.37)$$

と表し、有効ピンニング効率 η を定義する。これは統計平均から

$$\eta = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (1.38)$$

で与えられる。ただし α は $s = \phi_0/\pi^2 R^2 B_\phi$ として

$$\alpha = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.39)$$

である⁴⁾。

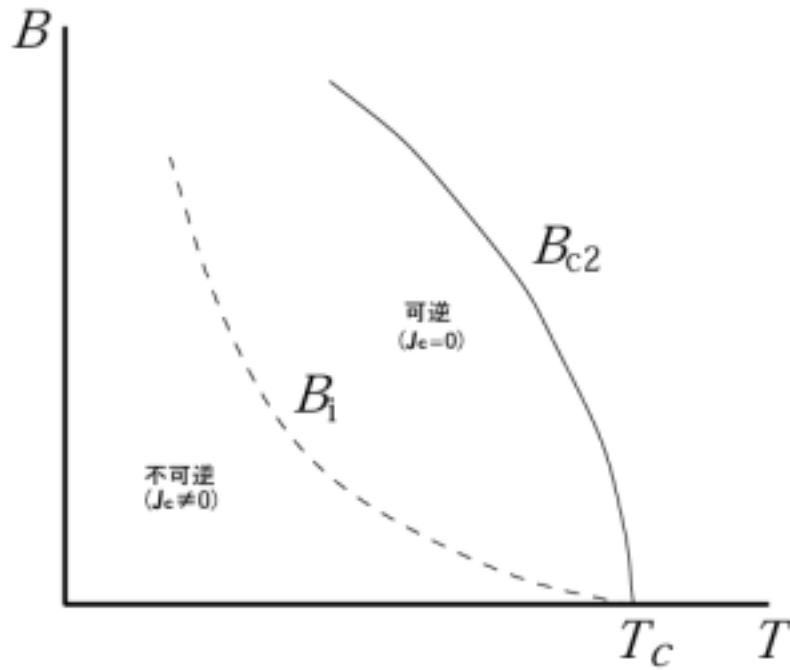


図 1.5 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

1.5 不可逆磁界

一般に欠陥つまりピンを含んでいる超伝導体は、外部磁界が下部臨界磁界 B_{c1} を越えると磁束線が超伝導体内に侵入する。すると磁化曲線は外部磁界の増減に対して可逆にならず、ヒステリシスを持つ。一般に知られた臨界状態モデルによれば、その磁化のメジャー曲線のヒステリシスの幅 ΔM が臨界電流密度 J_c に比例することが知られている。金属超伝導体はほぼ上部臨界磁界 B_{c2} まで J_c が観測できる。

一方で Bi-2212 超伝導体のような酸化物超伝導体は図 1.5 のように上部臨界磁界 B_{c2} 以下のある磁界より高磁界側では $J_c = 0$ となり可逆になる。この磁化の可逆と不可逆との境の磁界を不可逆磁界 B_i と言い、また不可逆磁界を温度に対して描いた場合の曲線 $B_i(T)$ を不可逆曲線と呼ぶ。また図 1.5 のように酸化物超伝導体では不可逆曲線が相境界曲線 $B_{c2}(T)$ に比べてかなり低い温度及び磁界領域にあるため実用範囲が狭くなっており、実用に向けて特性の向上が必要である。

1.6 超伝導体の異方性

Bi-2212 超伝導体は図 1.6 のような変形ペロブスカイト構造をとっている。CuO₂-Ca-CuO₂ が超伝導層と呼ばれ、電気伝導率が高く主に超伝導電流が流れる。逆に SrO-BiO-BiO-SrO はブロック層と呼ばれ電気伝導率が低く、電氣的に絶縁層である。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が占める割合が大きいため、*c* 軸方向に電流が流れにくくなっており、異方性が大きく 2 次元的になっている。

しかし Bi-2212 超伝導体は他の超伝導体に比べ、Cu-O 面が広がった平板上の結晶が育ちやすく、その平板が雲母のようにへき開しやすい性質を持つため、銀を被覆材料として用い熱処理と機械的な圧延の繰り返しで比較的容易に Cu-O 面が揃った線材が得られる。図 1.7 に *c* 軸方向のオーダーパラメーター $|\Psi|$ の変化の様子を示す。この図から分かるように超伝導体のブロック層の厚さ *t* が大きいほど *c* 軸に平均した超伝導電子密度 $\langle |\Psi|^2 \rangle$ が小さくなり異方性が大きくなることが分かる。よって $\langle |\Psi|^2 \rangle \propto B_c^2$ より異方性が大きく 2 次元的な超伝導体ほど凝縮エネルギー密度が小さくなる。凝縮エネルギー密度が小さくなると、凝縮エネルギー相互作用によるピン止めの力が弱くなり、よって臨界電流密度 J_c や不可逆磁界 B_i などの特性が低くなってしまふ。

Bi-2212 超伝導体は他の超伝導体と比べても特に異方性が大きいいため、凝縮エネルギー密度はかなり小さいものになっている。しかし、酸素アニオンによりキャリアドーピングをすると、絶縁層の超伝導性が増して異方性が小さくなることが知られている。こうして超伝導体をより 3 次元的にすることにより特性の向上を実現させている。

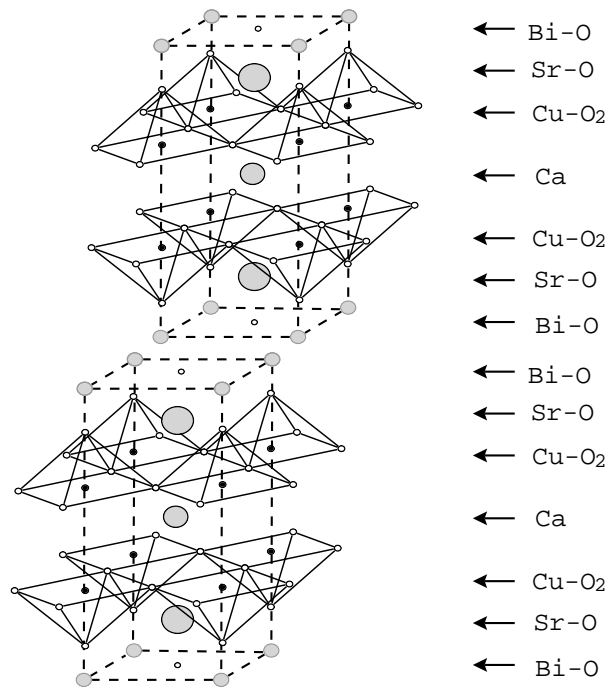


図 1.6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。

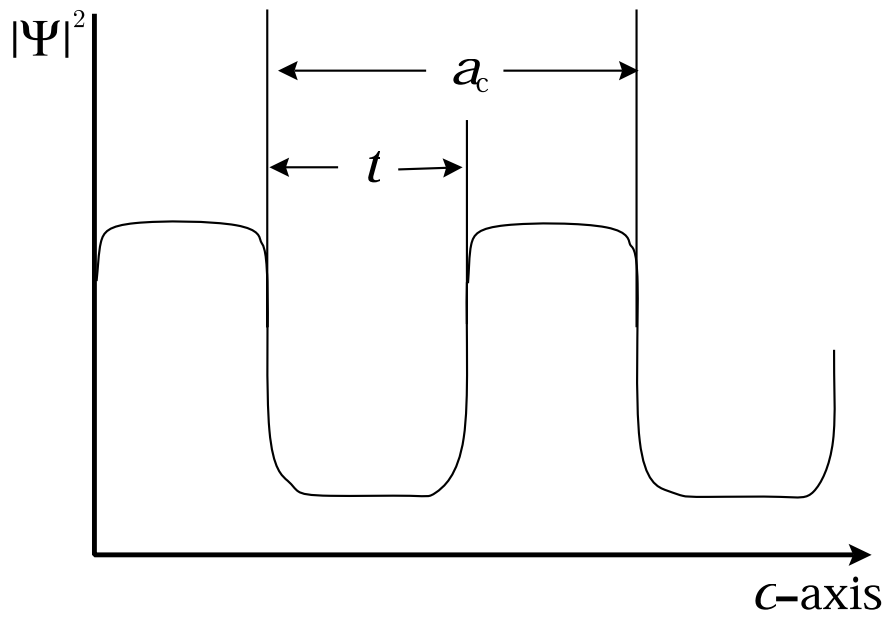


図 1.7 c 軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化。

1.7 本研究の目的

Bi-2212 超伝導体は他の超伝導体と比べても異方性が非常に高く、そのため凝縮エネルギー密度が低い傾向にある。この異方性の問題はキャリアドーピングを行うことにより改善することができる。しかし、凝縮エネルギー密度を直接測定する適当な方法がないことから、これまで定量的な評価がなされなかった。しかし人工的にサイズ・密度が分かる柱状欠陥を導入することで凝縮エネルギー密度が定量的に測定することが可能になった。

本研究では異方性を変えるために酸素アニールを行いドーピング状態を変えた Bi-2212 単結晶試料に、Ni イオンおよび I イオンを照射し円柱状欠陥を導入した。試料の臨界電流密度を測定し、その測定結果と磁束クリーブ理論、要素的ピン力の加算理論を用いて凝縮エネルギー密度を求めた。その解析をもとに異方性と凝縮エネルギー密度との関係を考察することを目的とした。さらに、超伝導体の次元性が Bi-2212 超伝導体に比べ異方性が小さく 3 次元性がかなり強い Y-123 の実験結果⁵⁾からも凝縮エネルギー密度を求め、比較検討する。

第 2 章 実験

2.1 試料

本実験で用いられた試料 A、B、C、D、E、F は東京大学の下山淳一助教授から提供されたドーピング状態の異なる Bi-2212 単結晶であり、FZ 法で作成されている。なお試料 F はさらに Bi サイトの約 15% を Pb で置換しており、ラメラ構造はない。イオン照射は日本原子力研究所のタンデム加速器を使って行われた。

試料は $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow F \rightarrow E$ の順にドーピングが進むように圧力と温度の条件を変えた。異方性の大きさの目安として、 ab 面内と平行方向のコヒーレンス長 ξ_a と c 軸方向と平行方向の ξ_c の比である異方性パラメータを $\gamma_a = \xi_a/\xi_c$ として表す。 γ_a が大きな超伝導体ほど異方性が大きくなり、2次元的な超伝導体であるといえる。これらの試料は γ_a^2 が 4360~34000 の範囲にあり、A、B、C、D、E、F の順に 3次元的な超伝導体になっている。試料 A、B、C、D に対して c 軸と平行に I イオンを 200 MeV のエネルギーで照射したが、この場合、透過距離は 13 ~ 15 μm 程度となっている。試料 E、F に対しては c 軸と平行に Ni イオンを 200 MeV のエネルギーで照射し、その透過距離は 20 μm 程度となっている。その際に生じる円柱状欠陥の半径は I イオンが約 5 nm 程度、Ni イオンが約 2 nm 程度である⁶⁾。表 2.2 よりイオンは各試料を貫通している。照射量のマッチング磁界 B_ϕ は各試料で 1 T である。試料の諸元・サイズは表 2.1、表 2.2 に示す。

2.1.1 FZ 法

FZ 法は、原料を上部から供給し、高い周波数の電磁波を多結晶と単結晶の間に形成した融液に吸収させることにより加熱融解する。そして、その融液の下方を冷却して単結晶を生成させる方法である。るつぼを使用しないため、結晶中に酸素などの不純物が混入しにくく非常に高純度である。

表 2.1 試料の諸元

試料	酸素ドーピング状態	T_c (K)	異方性パラメーター γ_a^2
A	アンダードーピング	89 K	35000
B	最適ドーピング	90 K	22000
C	弱いオーバードーピング	87 K	16000
D	強いオーバードーピング	79 K	8600
E	さらに強いオーバードーピング	75.1 K	4400
F	強いオーバードーピング	74.2 K	4400

2.1.2 タンデム加速器

タンデム加速器とは、ペレットチェーンに電荷を乗せて高電圧端子(ターミナル部)に運び上げ高電圧を発生させてイオンを加速する装置で、一つの高電圧で加速イオンの電荷を負から正へ変換して2回加速する装置を総称してタンデム加速器という。負イオン源では原子に電子を結合させ負イオンを生成する。これを加速するため超高真空に保たれた初段加速管に入射し負イオン加速管入口まで到達させる。負イオン加速管まで到達した負イオンは、正の高電圧端子にむけて加速される。高電圧端子に到達した負イオンは電子ストリッパ(炭素薄膜または窒素ガス層)で多数の電子がはぎ取られ正イオンに変換後、正イオン加速管で再び加速され高エネルギーになる。タンデム加速器から得られるイオンビームは、そのエネルギー、イオン種、量を正確に制御できるため精密な原子核物理、物質科学などの研究に利用される。今回の研究ではそのイオンビームで Bi-2212 単結晶試料にサイズの分かる柱状欠陥を導入した。

2.2 実験方法

2.2.1 磁化測定

測定には SQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉計) を用いた。本実験では試料の c 軸方向に直流磁界を加え

表 2.2 試料のサイズ

試料	酸素ドーピング状態	サイズ	厚さ
A	アンダードーピング	1.82mm × 2.04mm	13 μ m
B	最適ドーピング	0.72mm × 1.60mm	11 μ m
C	弱いオーバードーピング	0.99mm × 2.09mm	11 μ m
D	強いオーバードーピング	0.92mm × 2.12mm	8 μ m
E	さらに強いオーバードーピング	2.75mm × 1.19mm	17 μ m
F	強いオーバードーピング	3.04mm × 1.28mm	14 μ m

て、直流磁化測定を行った。直流磁化測定について、以下に示す。

幅 a 、長さ b の平板状超伝導体 ($a > b$) に c 軸方向に外部から直流磁界を印加したときを考える。なお、電流分布には Bean モデルを仮定する。4 方向から試料へ磁束が侵入し、臨界電流密度が等方的ならば電流が流れる様子は図 2.2(a) のようになる。図 2.2(b) は磁束密度 B の空間分布である。増磁過程での磁束密度の空間分布は図 2.2(b) の下半分、減磁過程では上半分となっている。したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント m は、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。

不可逆磁界は J_c が $1.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。

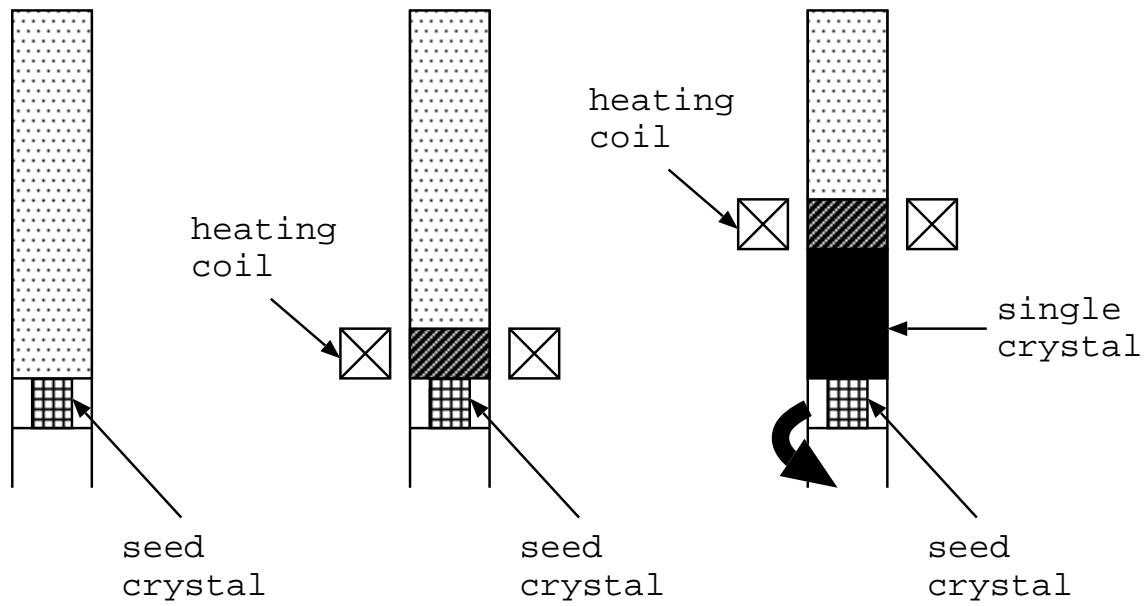


図 2.1 FZ 法で単結晶が生成される様子

2.2.2 異方性パラメータ測定

J_c が急激に増加し始める磁界をピーク磁界 B_p という。Vinokur ら⁷⁾によれば、層状超伝導体において磁束線間隔 a_f が層間結合長 $(\gamma_a s a_f)^{1/2}$ 以下になれば磁束線は 2 次元状態に移行し、ピーク効果を生じることから次の様な式が得られる。

$$\gamma_a^2 = \frac{\phi_0}{B_p s^2} \quad (2.5)$$

ここで、 s は超伝導層間距離で約 1.5 nm であり、 ϕ_0 は量子化磁束である。ピーク磁界 B_p から異方性パラメーター γ_a を求め表 2.1 に示す。

また今回すべての試料でピークを観測することができた $T/T_c=0.25$ におけるピークの頂点をピーク磁界 B_p として決定している。

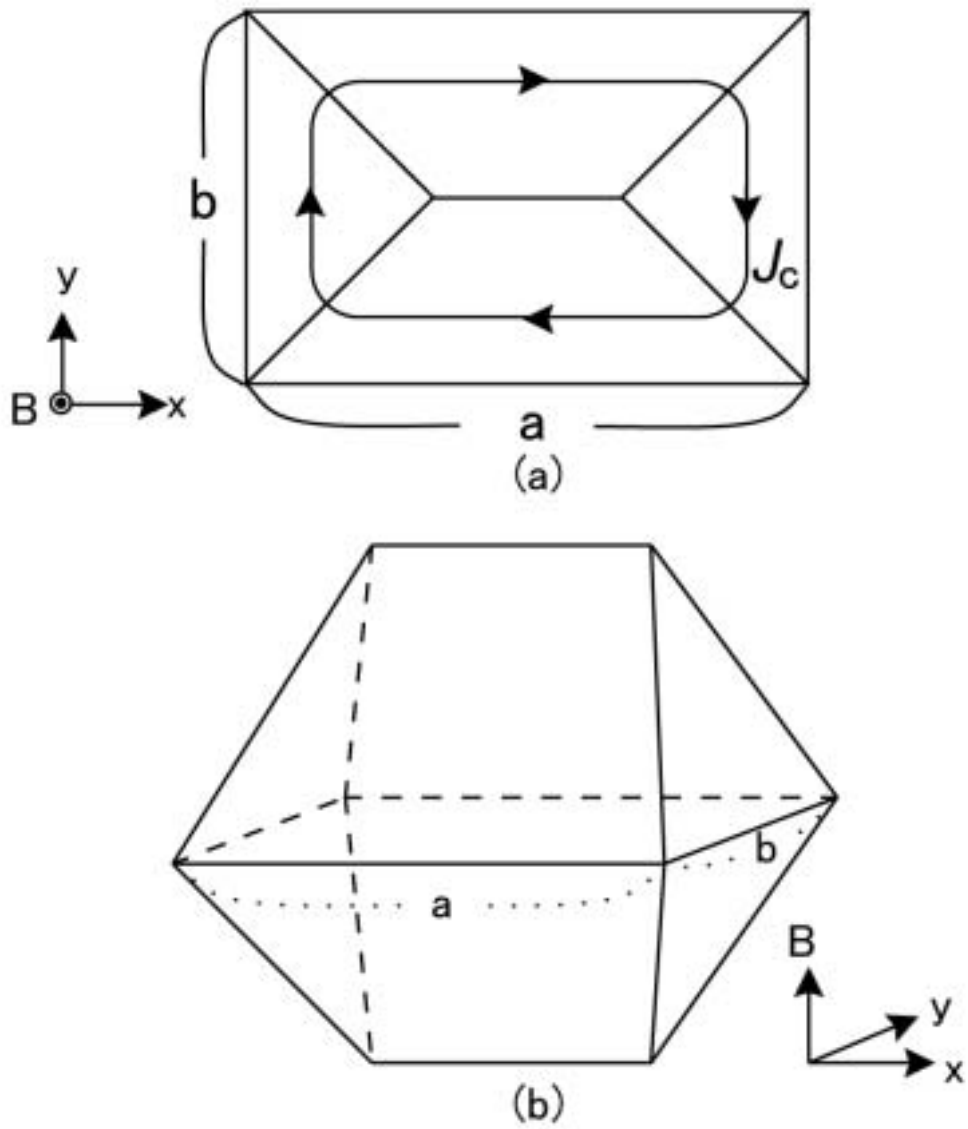


図 2.2 (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布

第 3 章 実験結果および検討

3.1 実験結果

3.1.1 臨界電流密度の磁界依存性

測定された磁化のヒステリシス曲線の解析から得られた照射前後の試料 A、B、C、D、E、F の $T/T_c = 0.25$ での J_c - B の特性を図 3.1 に示す。ここで、グラフの横軸は外部磁界 B (T)、縦軸は臨界電流密度 J_c (A/m²) を表している。なお試料 A ~ D は I イオンを照射しており、試料 E、F は Ni イオンを照射している。

照射前の試料では J_c が急激に増加し始めるピーク効果が観測された。これは照射前は磁界の増加と共に磁束線の常伝導核が 3 次元状態から 2 次元状態になることにより、磁束線がより多くのピンを捕まえるため、 J_c が上昇するためピークが現れる。このピーク効果は異方性の小さい試料ほど高磁界で観測される。

図 3.2 に試料 A ~ F の J_c がピークを持つ磁界の温度依存性を示す。この図より、試料 A ~ D では通常に知られたようにピーク磁界がある温度範囲で一定であるのに対し、試料 E、F では温度の低下とともに $T/T_c=0.3$ 付近でピーク磁界が急激に増加し、また Pb をドーピングした試料 F では広い温度領域でピーク効果が起こることが分かる。これより試料 E、F は低温で異方性が小さくなる、つまりブロック層の超伝導電子密度が大幅に増加していることが分かる。

また照射前において、低磁界側では J_c の値と異方性との関係性は見られないが、高磁界側では異方性が小さい試料ほど J_c - B 特性が良くなっていることが分かる。

照射後はどの試料も最大で数十倍 J_c が増加していた。また照射前に見られたピークが照射後には見られなくなった。照射後は高磁界においても

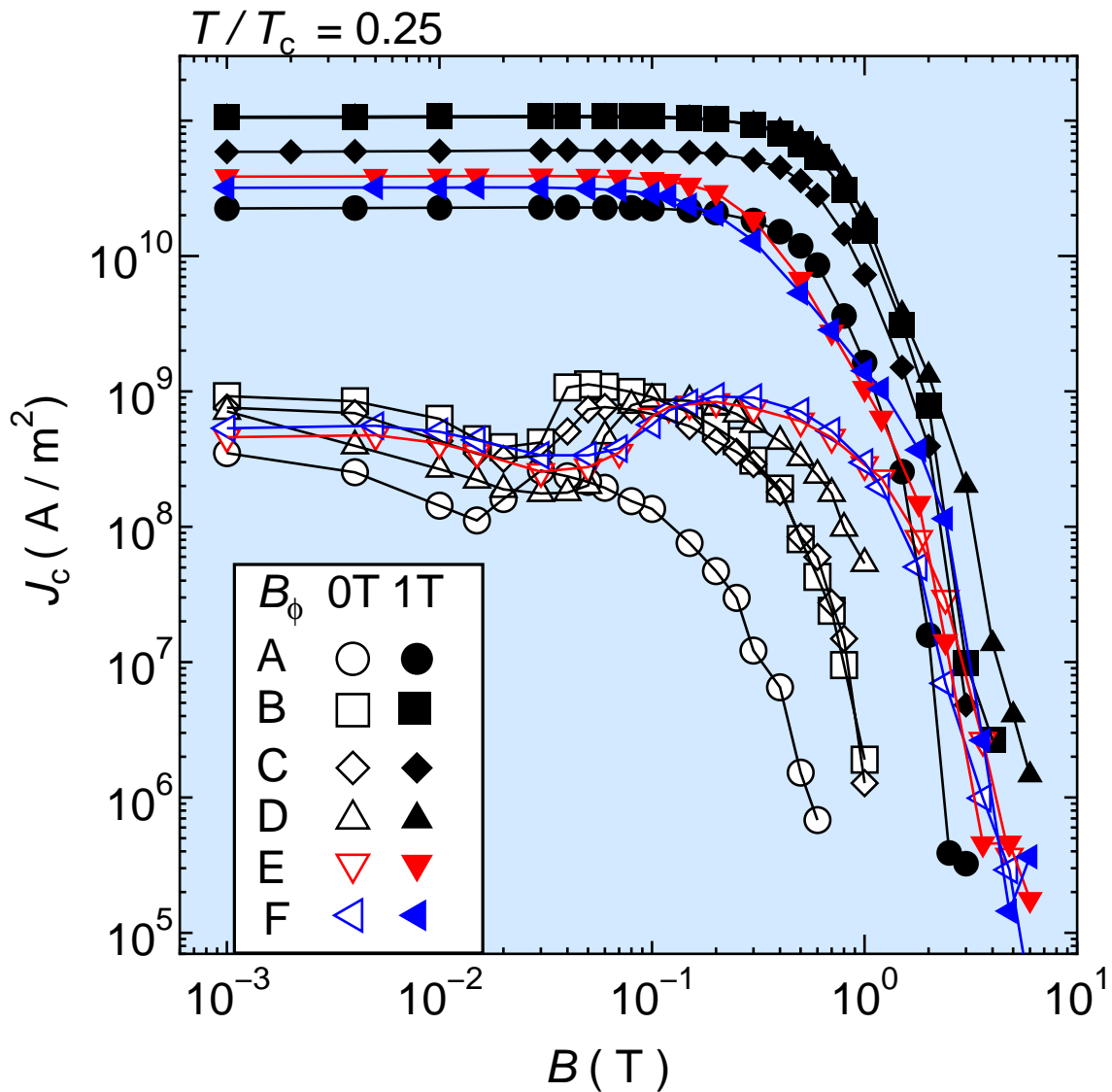


図 3.1 $T/T_c = 0.25$ での臨界電流密度の磁界依存性

磁束線が柱状欠陥に捕らわれて強制的に擬 3 次元状態になっているため、3 次元状態から 2 次元状態へのクロスオーバーが起こらなかったためと考えられる。これら 2 つの結果から、照射後の試料で主に働いているピンは、人工的に導入した円柱状欠陥と考えられる。

照射によって得られた J_c 値はイオン種によって異なるが、I イオンを照射した試料 A ~ D については異方性が小さくなるほど J_c - B 特性が優れている。また特に異方性の小さい試料 E、F では他の試料と比べて J_c が低くなっているが、これは導入した円柱状欠陥の半径が小さく、ピン力が弱かったためであると考えられる。

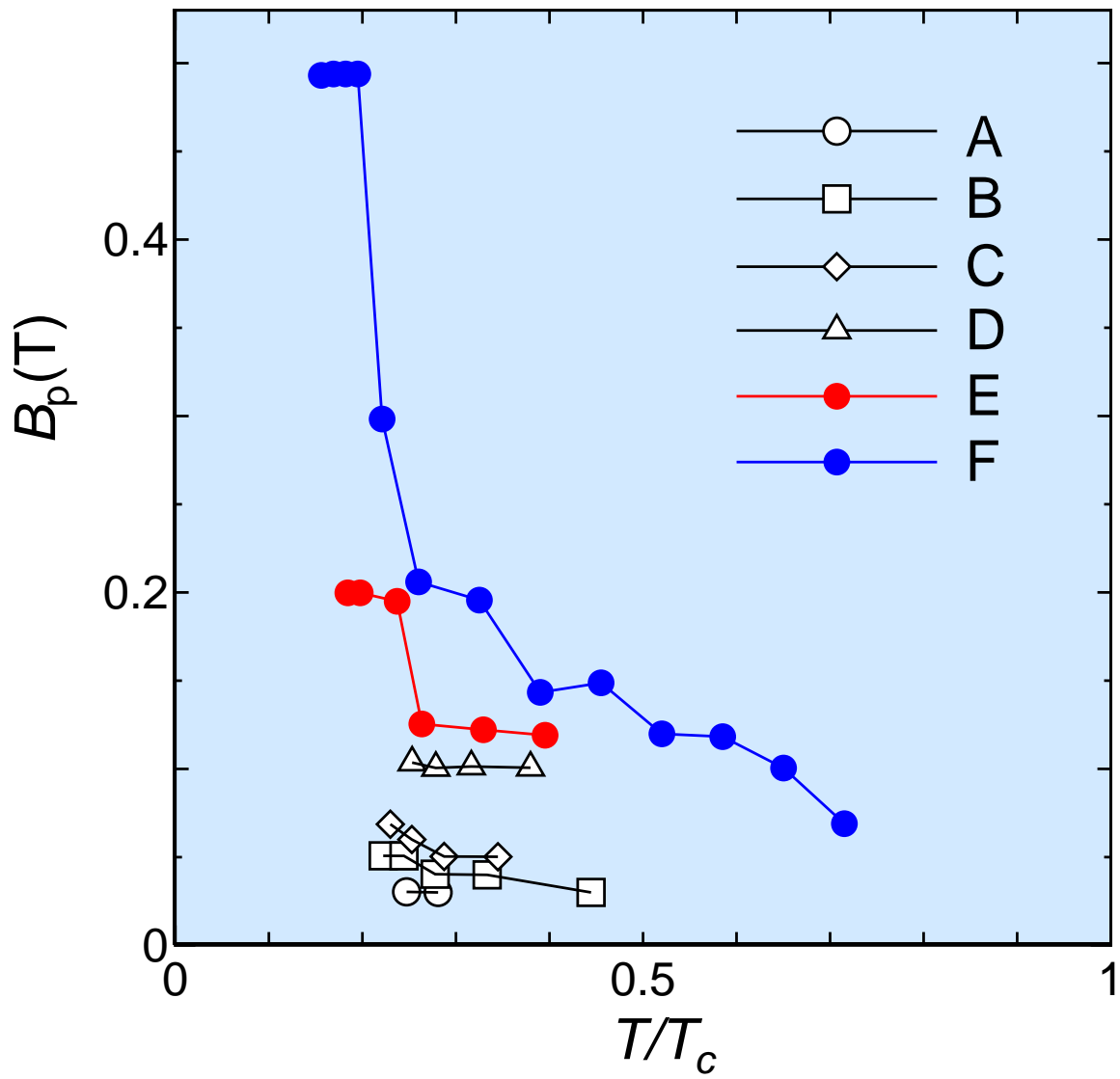


図 3.2 試料 A , B , C , D、 E , F のピーク磁界の温度依存性

3.1.2 臨界電流密度の温度依存性

図 3.3、3.4 に照射前後の試料 E、F の 0.01T、0.1T における臨界電流密度の温度依存性を示す。照射前はどちらの試料も、高温では緩やかな温度依存性を示しているのに対し、低温では強い温度依存性を示している。また照射後は緩やかな温度依存性を示している。これは、照射前は低温で磁束線が 2 次元状態へクロスオーバーしたため J_c が急激に増加したのに対し、照射後は磁束線が擬 3 次元状態に移行したため緩やかに J_c が増加したと考えられる。そのため $T/T_c=0.3$ 付近では 100 倍以上の上昇したのに対し、低温では数倍程度の上昇になったと考えられる。

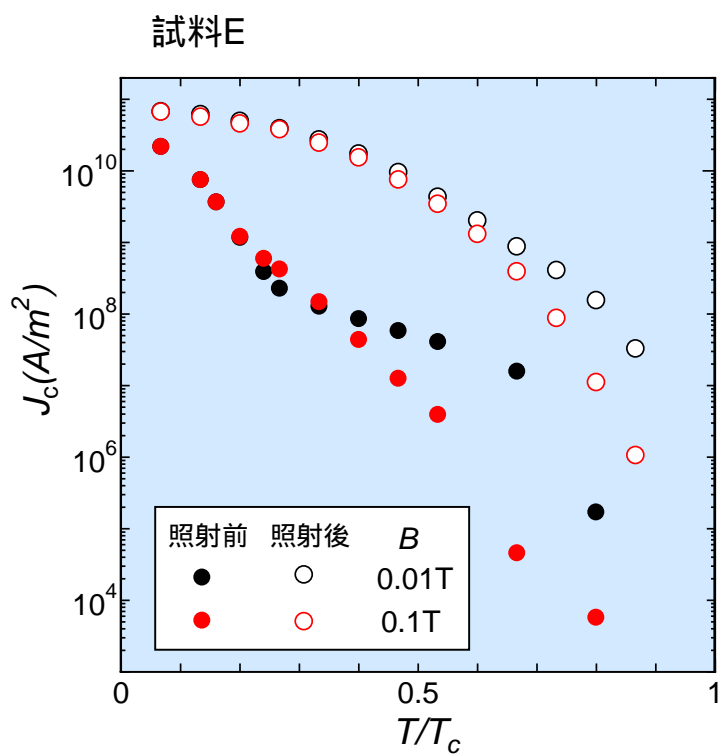


図 3.3 試料 E の臨界電流密度の温度依存性

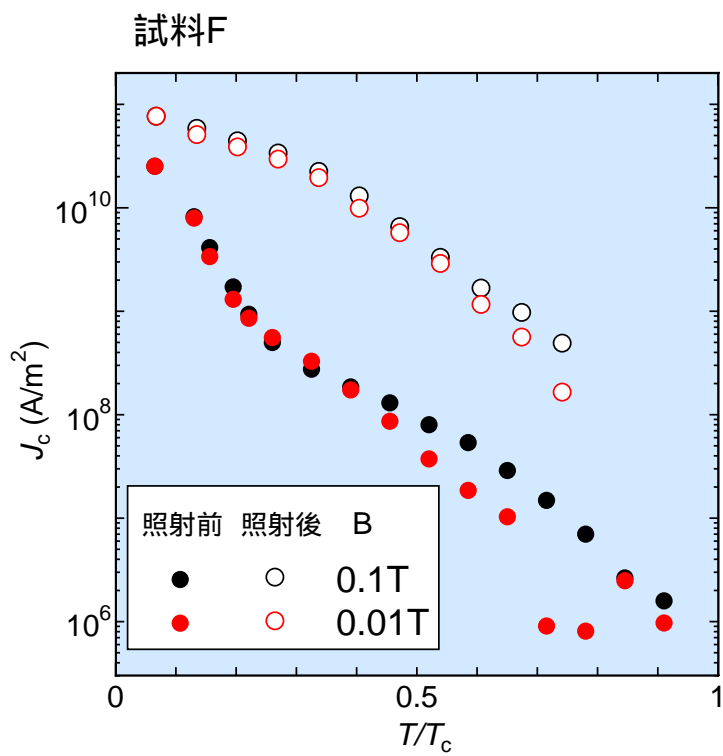


図 3.4 試料 F の臨界電流密度の温度依存性

3.1.3 不可逆磁界の温度依存性

不可逆磁界 B_i は、 $J_c = 1.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となる値で決定した。照射前後の各試料の B_i を図 3.5 に示す。各試料で臨界温度 T_c が異なるため、温度は T_c で規格化している。この図より、照射前は低温では線形の温度依存性を示しているのに対し、高温では指数関数的な温度依存性を示している。また照射後は全温度領域で線形的な温度依存性を示している。これは臨界電流密度の温度依存性と同様に、照射前は磁束線が 2 次元状態から 3 次元状態へクロスオーバーしたのに対し、照射後は 3 次元から擬 3 次的に移行ためだと考えられる。そのため、高温では照射前と照射後の B_i の増加率が最大で 100 倍以上になっているのに対し、低温では数倍程度の上昇となっている。また低温での不可逆磁界は異方性に対してあまり大きく依存していないが、高温では極めて大きく依存している。

照射後はすべての温度領域で照射前と比べ B_i が増加していた。また I イオンを照射した試料 A ~ D については異方性が小さくなるほど B_i が高くなった。しかし Ni イオンを照射した試料 E、F は、 B_i が他の試料に比べてあまり向上しなかった。これはイオン種が異なり、導入された柱状欠陥の半径が小さいため、ピン力が弱くなっているためだと考えられる。今後、同じイオン種あるいは同等の半径を持つ柱状欠陥を導入できるイオンを照射し、比較を行う必要がある。

3.1.4 凝縮エネルギー密度

図 3.6 に各試料の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ の温度依存性を示す。ここでグラフの横軸は規格化温度 T/T_c 、縦軸は対数表示の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ を示す。全温度領域において異方性が小さい試料ほど凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ が大きくなる傾向が見られ、定性的に予想されていたことが定量的に評価できた。

また試料 E、F に関しては $T/T_c > 0.2$ の低温領域では Y-123 の凝縮エネルギー密度を超えた。これは低温になるにつれ Bi-2212 超伝導体のブロック層の超伝導性が増すことに起因したものだと考えられる。このことは低温における Bi-2212 超伝導体の高いポテンシャルを示している。

また低温では緩やかな温度依存性であるのに対し、高温側では急激な温度依存性を示していることがわかる。これは低温から高温にいくにした

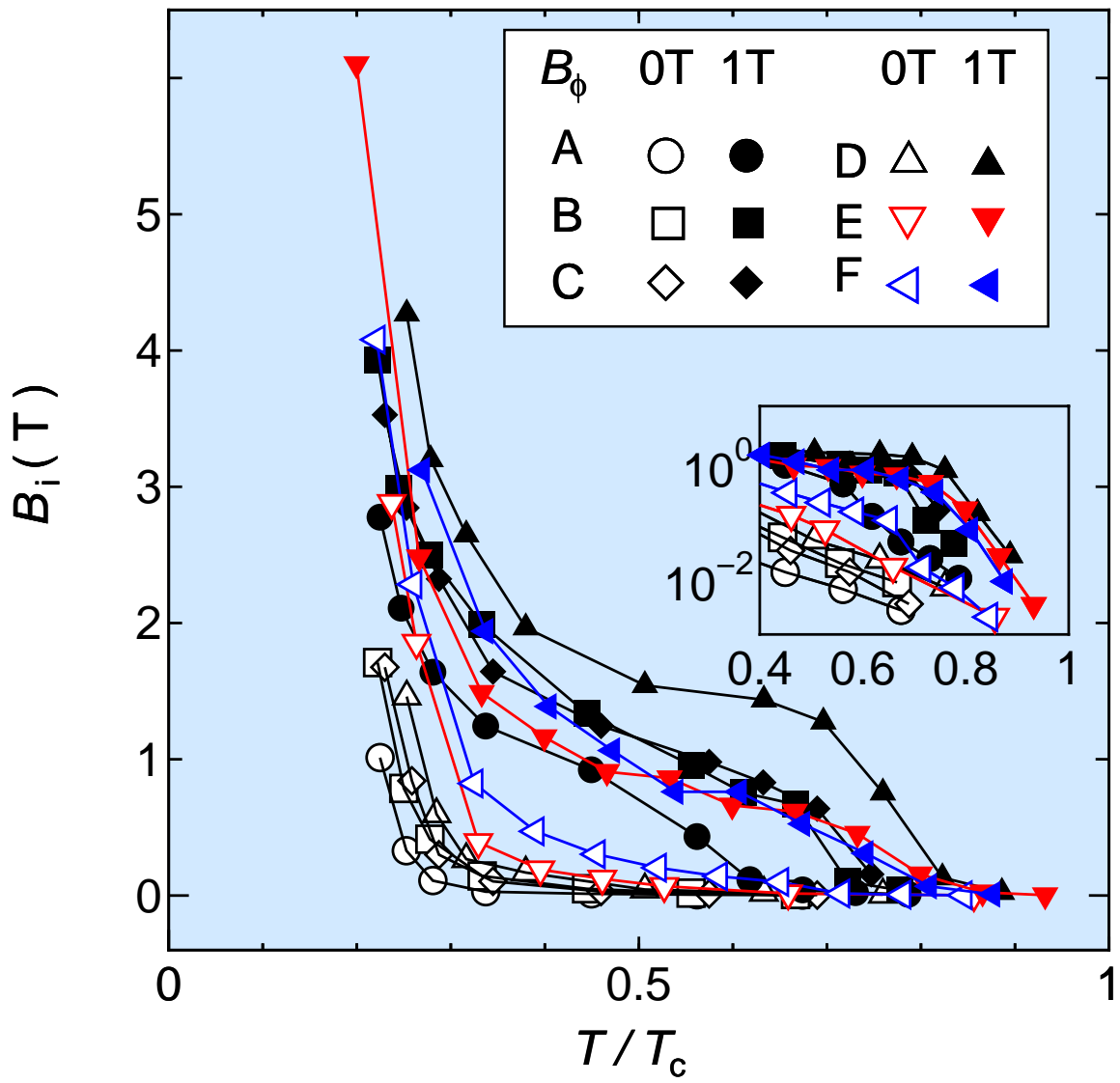


図 3.5 試料 A , B , C , D、 E , F の不可逆磁界の温度依存性

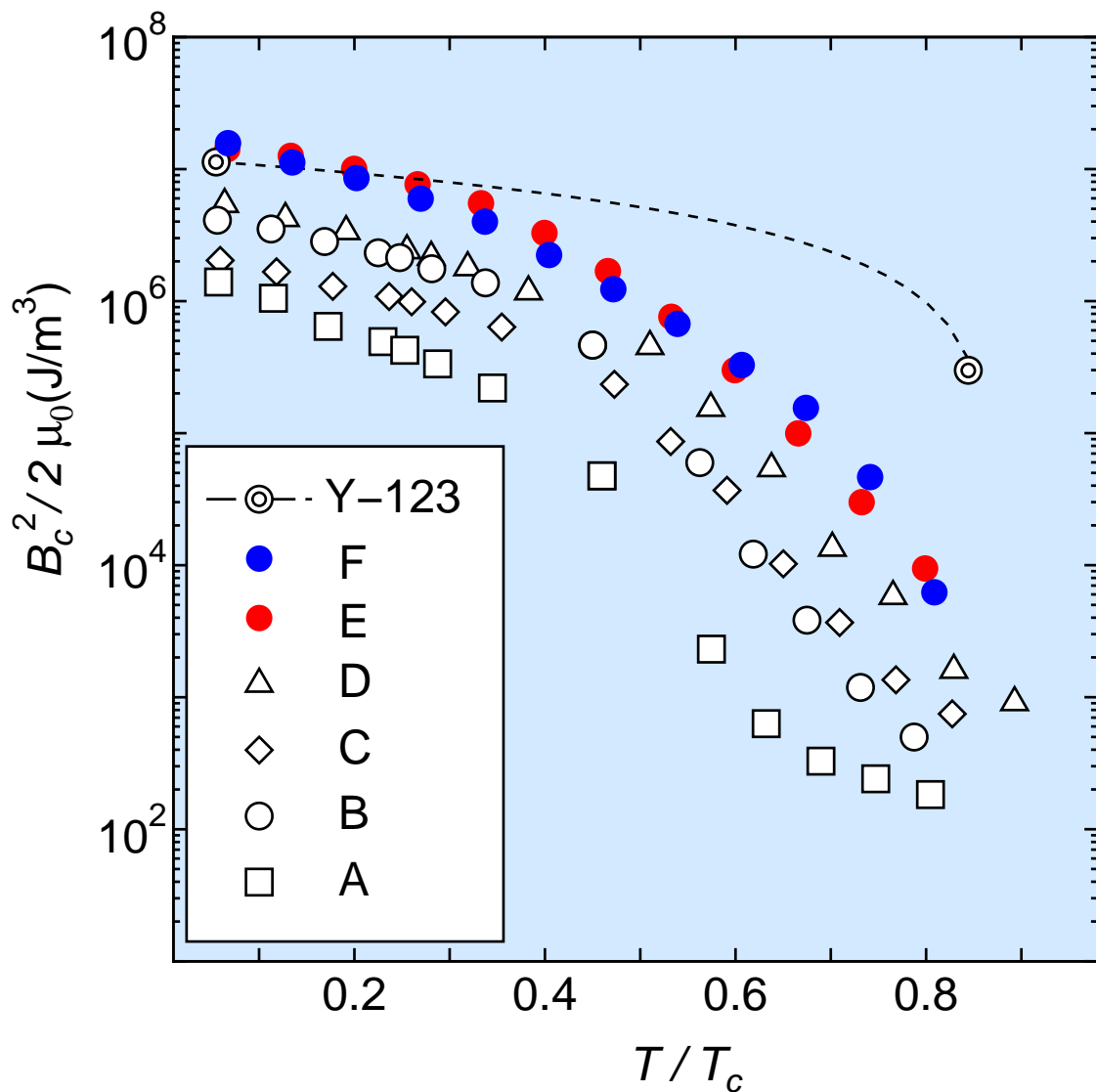


図 3.6 試料 A, B, C, D, E, F の凝縮エネルギー密度の温度依存性

がってブロック層の超伝導電子密度が急激に減少したため高温側で急激な温度依存性が見られたと考えられる。通常、凝縮エネルギー密度は線形の温度依存性をもつことが知られているので、高温側が異常ではないかと考えられる。

3.1.5 凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターとの関係

各試料の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ と異方性パラメーター γ_a^2 との関係を図 3.7、3.8、3.9 に示す。図からも分かるように、低温・高温共に異方性の小さい試料ほど凝縮エネルギー密度が高くなった。また高温側ではどの試料も Y-123 に比べ凝縮エネルギー密度がかなり小さいが、低温になる

と急激に凝縮エネルギー密度が上昇し、試料 E、F は Y-123 を超えた。また試料 F を見ると低温に行くほど異方性が小さくなり凝縮エネルギー密度が大きくなっていっていることが分かる。このことより低温になると Bi-2212 超伝導体のブロック層の超伝導電子密度が急激に上昇したため、凝縮エネルギー密度が上昇したと考えられる。

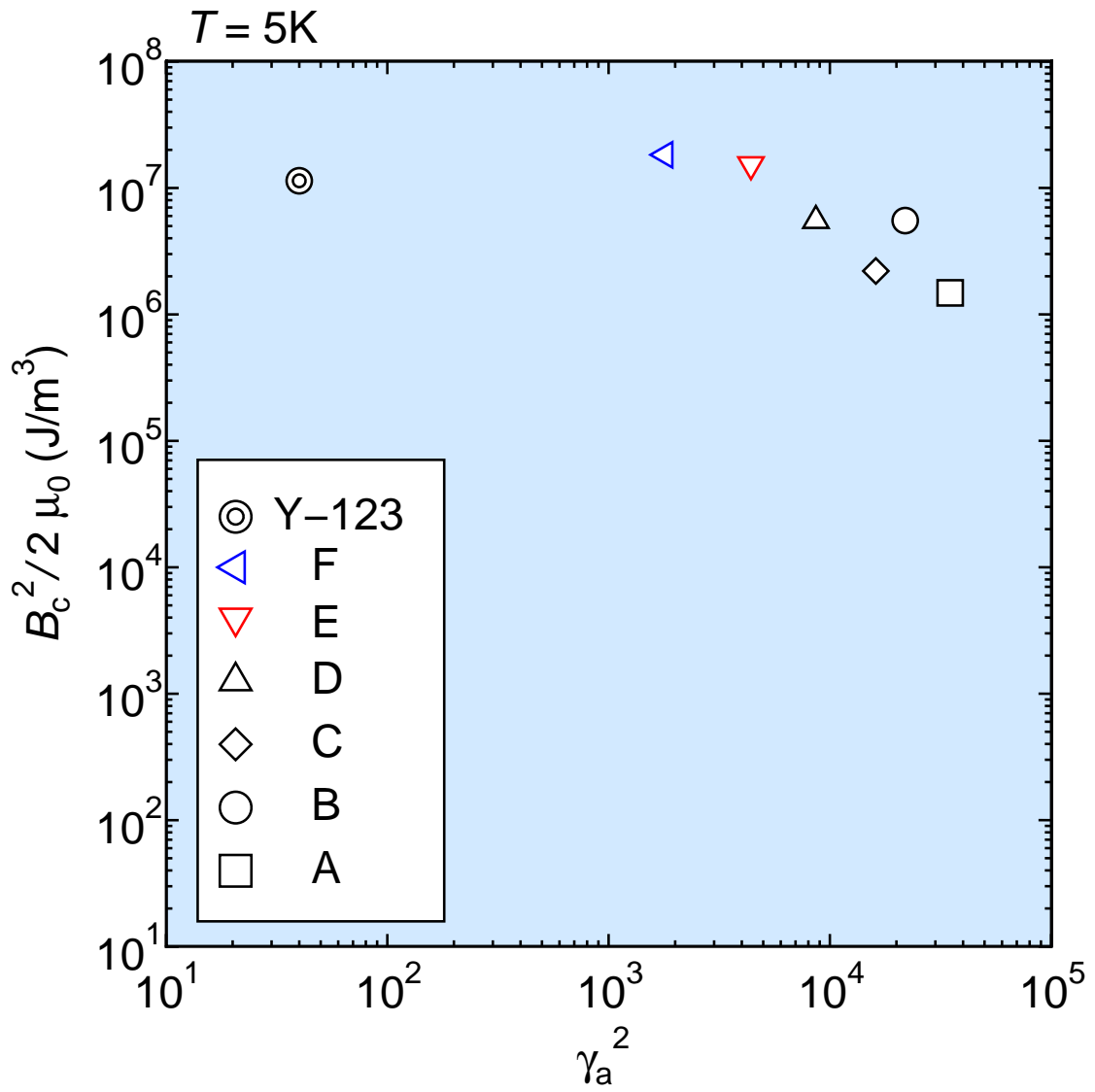


図 3.7 $T=5\text{K}$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係

3.1.6 熱力学的臨界磁界の温度依存性

図 3.10 3.11 に低温、高温における熱力学的臨界臨界磁界 $B_c(T)$ の温度依存性を示す。この図より低温では線形の温度依存性を示すのに対し、高温では指数関数的な温度依存性を示している。

これは低温では試料 E、F の異方性が小さくなることから、低温では c 軸方向のコヒーレンス長 ξ_c が大きくなっているため、 c 軸方向の電気伝導率が上がり線形の温度依存性を示したと考えられる。一方高温側ではブロック層が絶縁層的に振る舞い、 Cu-O_2 からトンネルした超伝導電子密度はわずかでほぼ 0 に近く、凝縮エネルギー密度は温度の上昇と共に指数関数的に減少したと考えられる。

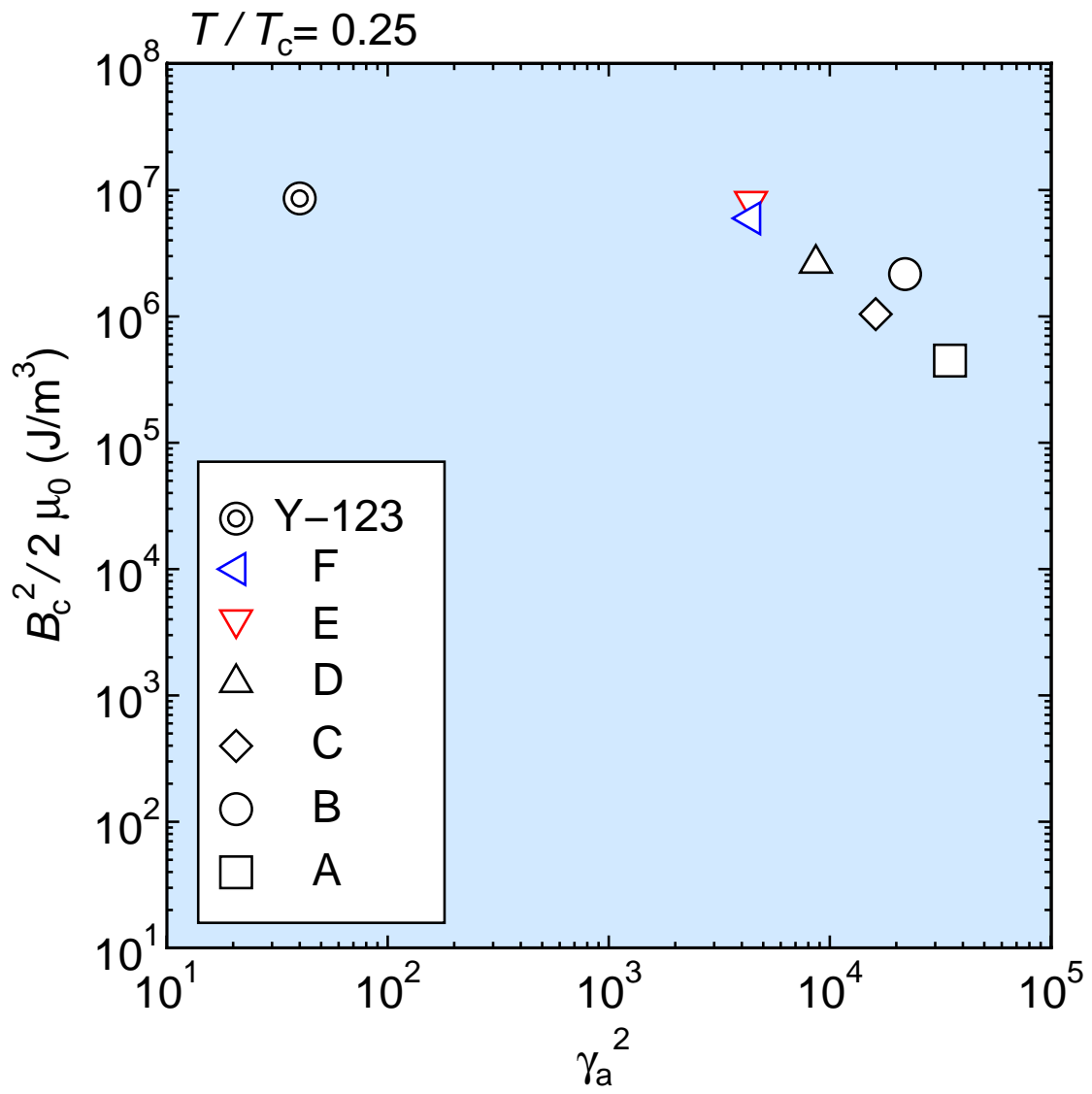


図 3.8 $T/T_c=0.25$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係

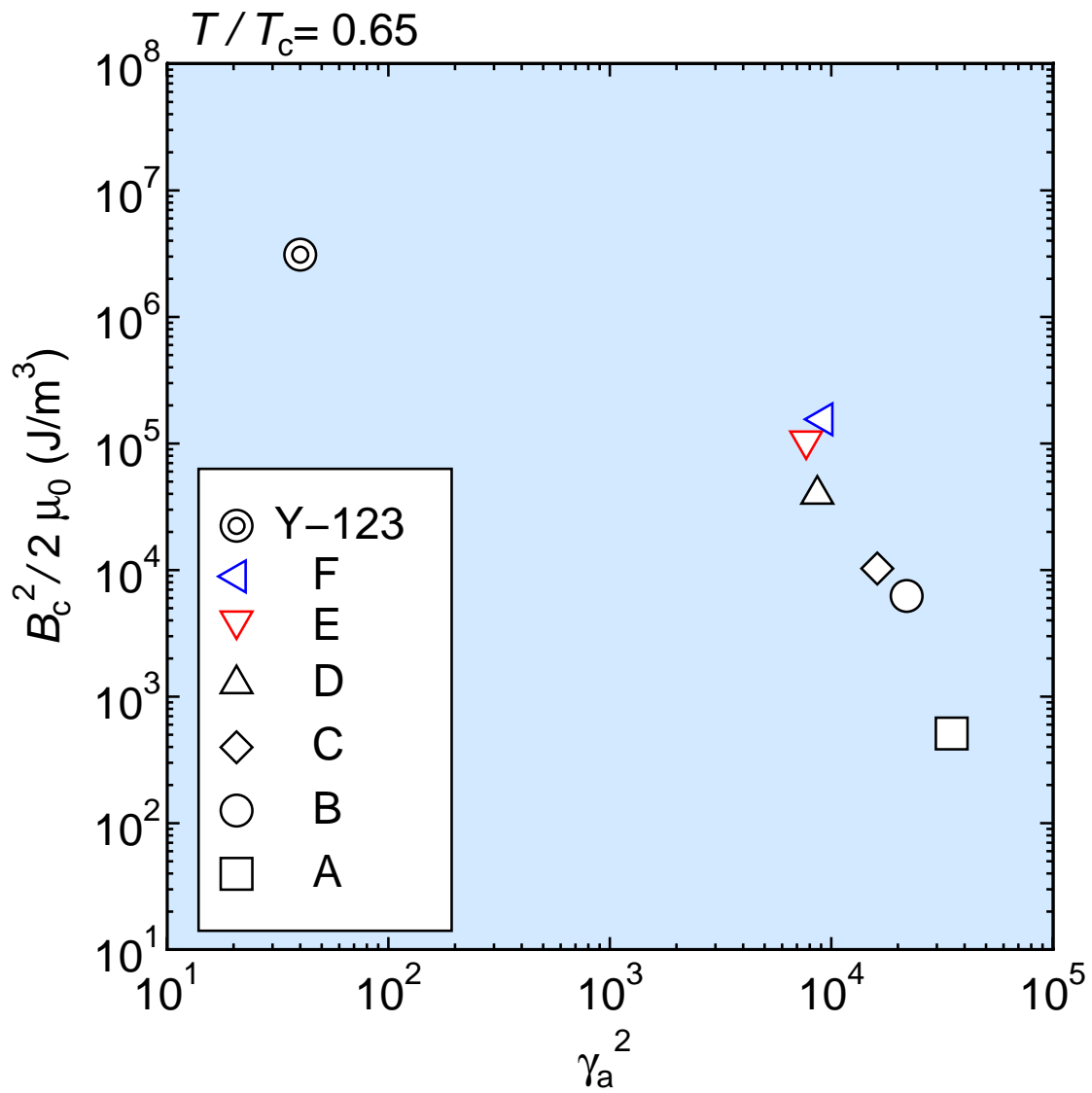


図 3.9 $T/T_c=0.65$ における凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係

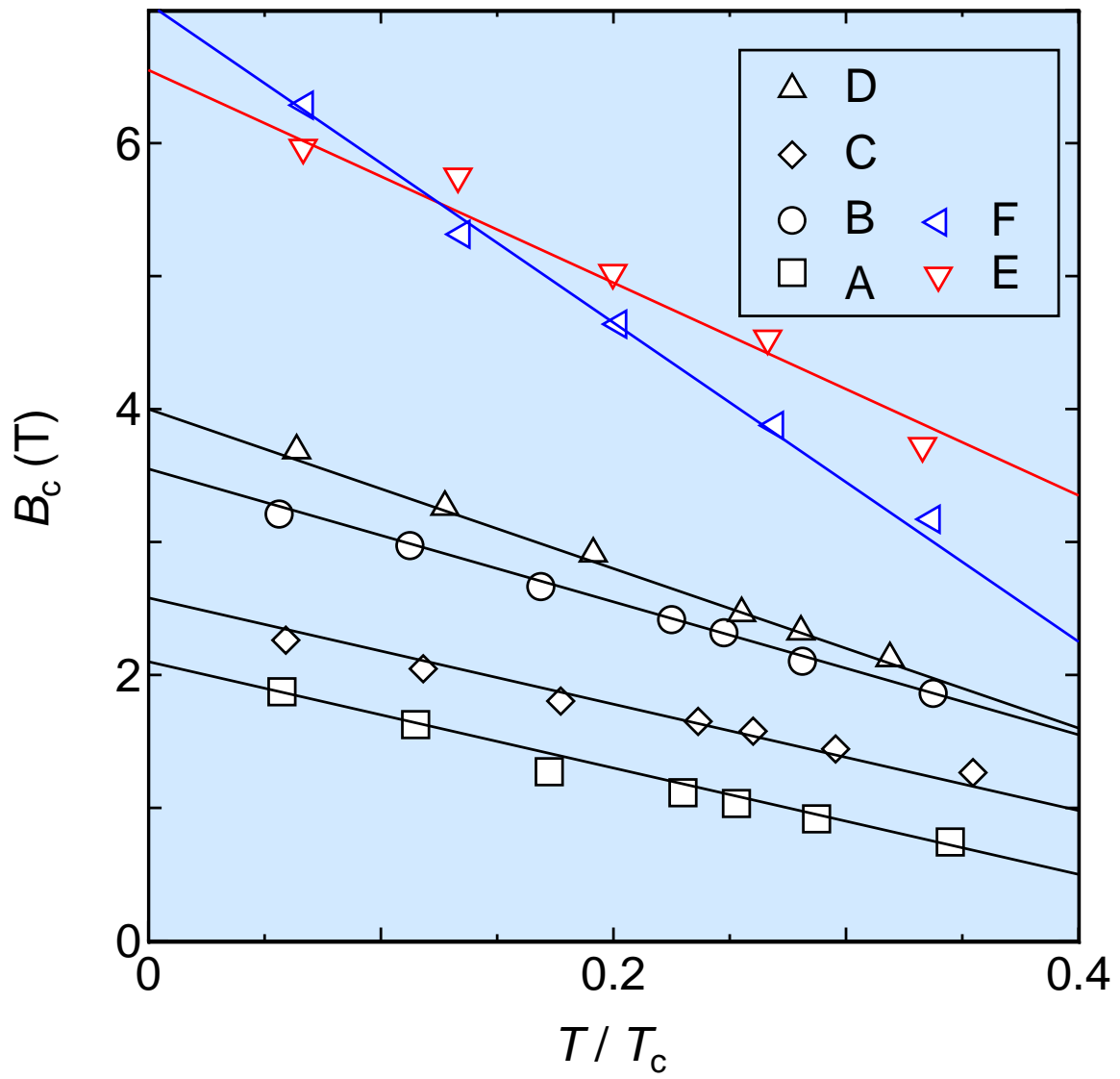


図 3.10 低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性

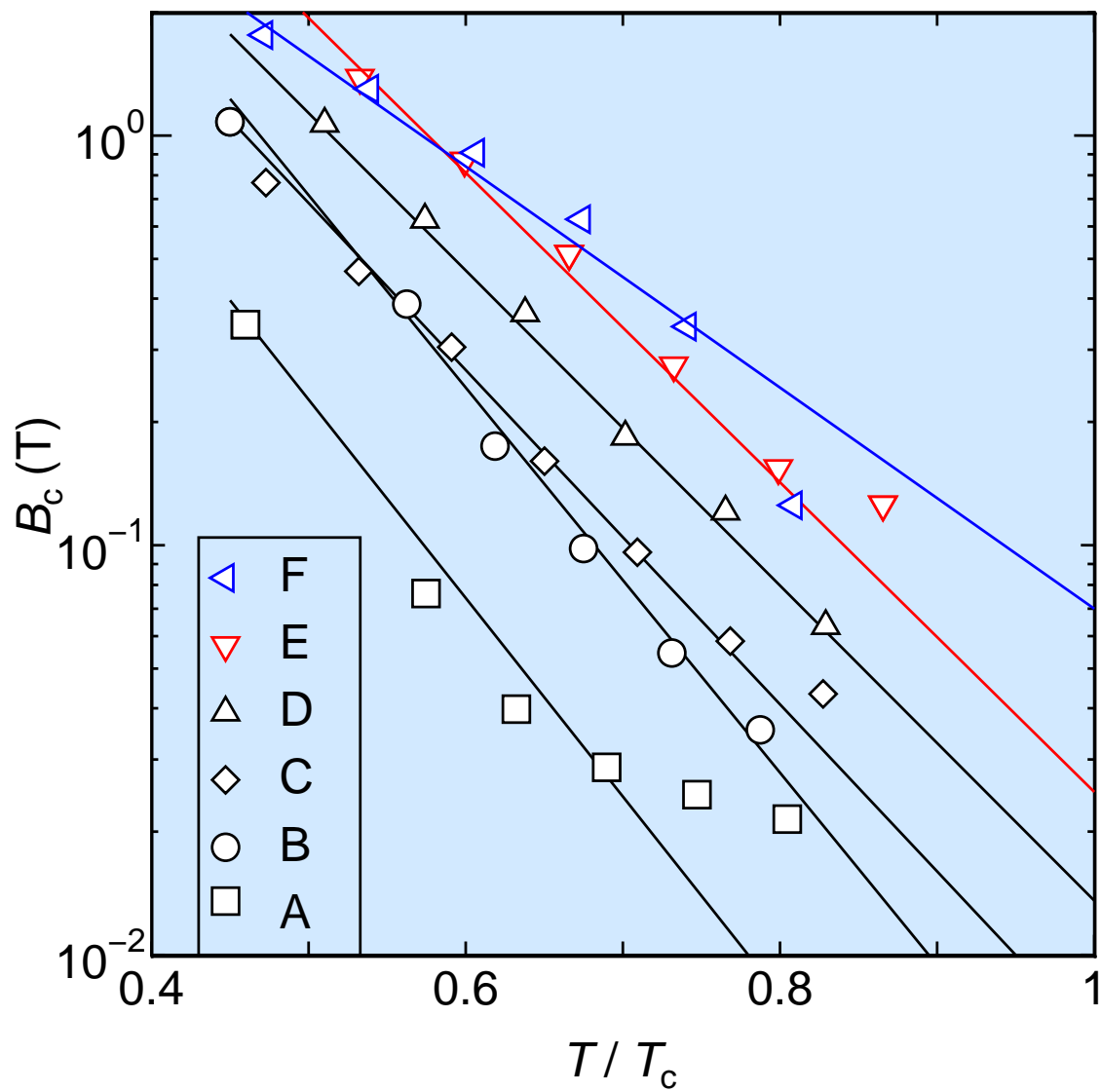


図 3.11 高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性

第 4 章 結論と今後の課題

4.1 結論

異方性を変えるために酸素アニールを行いドーブ状態を変えた Bi-2212 単結晶試料に、Ni イオンおよび I イオンを照射し円柱状欠陥を導入した。試料の臨界電流密度を測定し、その測定結果と磁束クリープ理論、要素的ピン力の加算理論を用いて凝縮エネルギー密度を求めた。また比較のため、Bi-2212 超伝導体より異方性の小さい 3 次元的な Y-123 の凝縮エネルギー密度も求めた。その結果以下のような結論を得た。

- 全温度領域で異方性の小さい試料ほど凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ が大きくなった。
- 低温では Y-123 に近い凝縮エネルギー密度が得られた。また強いオーバードープをほどこした試料 E、Pb ドープをほどこした試料 F は $T/T_c = 0.25$ 以下では Y-123 よりも高い凝縮エネルギー密度が得られた。
- 低温度領域では温度依存性が緩やかであるのに対し、高温では強い温度依存を示した。

→ ブロック層の超伝導性に何らかの変化が生じたものと思われる。

⇒ 低温度領域において Bi-2212 超伝導体のピンニングが強くなり、クリープの影響を受けにくくなり、低温における Bi-2212 超伝導体の高いポテンシャルを説明する結果となった。

4.2 今後の課題

本研究の Y-123 のデータは論文からの引用であったので、実際に試料を手に入れて測定しデータを取得する必要がある。その際に、異方性の異な

る Y-123 の試料を用いて、その凝縮エネルギー密度と異方性との関係を見る。

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、小田部荘司助教授、木内勝助手に深く感謝致します。多くの助言や指導を下さった原口輝久さんに深く感謝致します。また、試料を提供して下さい下さった九州工業大学の安田敬助教授、東京大学の下山淳一助授に感謝致します。最後に本研究を行うにあたり、色々と支援を頂いた松下・小田部研究室の皆様に深く感謝致します。

参考文献

- 1) Welch DO:IEEE Trans.Magn **.27** (1991) 1133.
- 2) T. Matsushita, Physica C 217 (1993) p. 461
- 3) R. Sugano et al. (1998), PRL 80, p. 2927
- 4) T. Matsushita, Physica C **243** (1995) 312–318.
- 5) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, F. Holtsberg: Phy. Rev. Lett. 648-651(1991)67
- 6) M. Sasase, S.Okayasu, H. Kurata, K. Hojou: Physica C 357-360(2001)467-500
- 7) V. M. Vinokur, P. H. Kes and A. E. Koshelev, Physica C **168** (1990) 29–39.