

# Bi-2223 超伝導体の凝縮エネルギー密度

大隈 亮

2006 年 2 月 21 日

電子情報工学科

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	凝縮エネルギー密度 . . . . .	2
1.3	要素的ピン力の加算理論 . . . . .	3
1.4	磁束クリープ . . . . .	5
1.4.1	磁束クリープおよびフローによる電界 . . . . .	7
1.4.2	ピン・ポテンシャル・エネルギー . . . . .	8
1.4.3	不可逆磁界 . . . . .	11
1.5	超伝導体の異方性 . . . . .	12
1.6	本研究の目的 . . . . .	13
<b>第2章</b>	<b>実験</b>	<b>15</b>
2.1	試料 . . . . .	15
2.1.1	フラックス法 . . . . .	16
2.1.2	タンデム加速器 . . . . .	17
2.2	実験方法 . . . . .	18
2.2.1	磁化測定 . . . . .	18
<b>第3章</b>	<b>実験結果および検討</b>	<b>20</b>
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	不可逆磁界の規格化温度依存性 . . . . .	24
3.2	解析 . . . . .	25
3.2.1	磁束クリープ・フローモデルによるフィッティング . . . . .	25
3.2.2	凝縮エネルギー密度 . . . . .	28
3.2.3	熱学的臨界磁界の規格化温度依存性 . . . . .	29

第4章 結論と今後の課題	32
4.1 結論 . . . . .	32
4.2 今後の課題 . . . . .	33
参考文献	35

## 表目次

2.1	試料の諸元 . . . . .	16
3.1	各試料のフィッティングに用いたピンニングパラメーター .	26

## 図目次

1.1	常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置 . . . . .	2
1.2	磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係 . . . . .	5
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 . . . . .	9
1.4	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$ . . . . .	11
1.5	$c$ 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 . . . . .	12
2.1	(a) 単結晶試料の拡大写真 (b) 試料の全体図 . . . . .	15
2.2	フラックス法の原理 . . . . .	16
2.3	(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 . . . . .	18
3.1	試料 #1 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電 流密度の磁界依存性 . . . . .	21
3.2	試料 #2 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電 流密度の磁界依存性 . . . . .	22
3.3	試料 #3 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電 流密度の磁界依存性 . . . . .	23
3.4	各試料における不可逆磁界の規格化温度依存性 . . . . .	24
3.5	試料 #1 の理論値と実験値のフィッティング . . . . .	26
3.6	試料 #2 の理論値と実験値のフィッティング . . . . .	27
3.7	試料 #3 の理論値と実験値のフィッティング . . . . .	27
3.8	試料 #1、#2、#3 の凝縮エネルギー密度の温度依存性 . . . . .	28
3.9	熱力学的臨界磁界 $B_c$ の規格化温度依存性 . . . . .	29
3.10	熱力学的臨界磁界 $B_c$ の最小二乗法による直線近似 . . . . .	30

# 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 (Kamerlingh-Onnes) により、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て以降、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、それにより、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が見事に説明された。1986 年、ベドノルツ (Johannes G. Bednorz) とミュラー (Karl Alex Müller) 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。そして、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  $J_c$  を得ることが可能となる。

Bi系超伝導体は他の酸化物超伝導体と比べ、二次元的な結晶構造を持つため、熱処理と延圧の繰り返しという単純な機械的処理によって比較的容易に配向させることが可能である。そのため、結晶粒間での電流密度の減少が小さく、この性質は線材への応用にとって有利である。しかし、一方でBi系超伝導体はピン力が弱いため、高温・高磁界では $J_c$ が著しく低下するという問題があり、そのためピンニングの強化など、特性の改善が望まれている。

## 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 $\xi$ 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

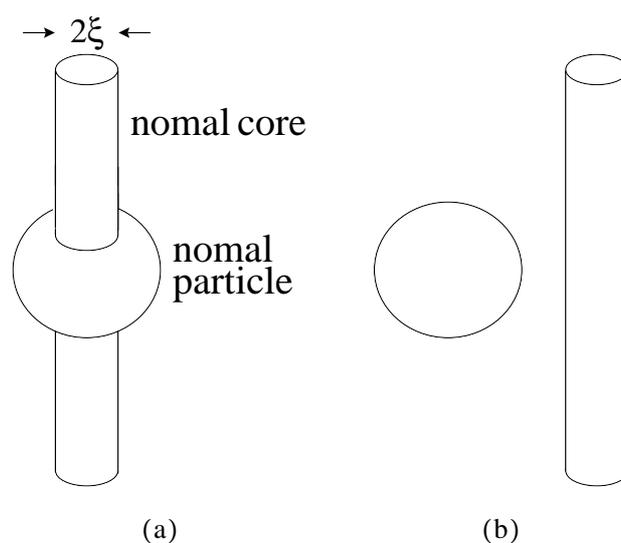


図 1.1 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置

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。そして、それらがどの程度実現できるのかが問題である。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 系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、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 Bi-2223 のピンニング特性について議論する。

### 1.3 要素的ピン力の加算理論

超伝導体の  $c$  軸に平行に、かつ超伝導体を貫通するよう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  $r_0$ 、 $c$  軸方向の長さを  $t$ 、 $a$ - $b$  平面内のコヒーレンス長を  $\xi_{ab}$  として

$$\begin{aligned} f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi_{ab} t; & \xi_{ab} < r_0 \\ &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r_0 t; & \xi_{ab} \geq r_0 \end{aligned} \quad (1.1)$$

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  $B_\phi$  とピンと平行な方向、すなわち  $c$  軸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。ここで、ピンは超伝導体を貫通するように導入されており、超伝導体の厚さ  $d$  と柱状欠陥の  $c$  軸方向の長さ  $t$  は等しいと考えて良いので  $d = t$  である。よって、 $N_p = B_\phi / \phi_0 t$  と表すことができる。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、単位面積

当たりの磁束線の本数は  $B/\phi_0$  と表せる。ピンが効き始めるのが磁束線の常伝導核とピンが接触し始めてからと考えると、有効なピン半径は  $r_0 + \xi_{ab}$  となるから、ピンの面積は  $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2$  であり、その磁束線が1個のピンと出会う確率はこれら2つの積で与えられ、  $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B/\phi_0$  と評価できる。よって、有効なピン濃度  $N'_p$  は

$$N'_p = \frac{\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B B_\phi}{\phi_0^2 t} \quad (1.2)$$

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

$$F_{p0} = J_{c0} B = \eta N'_p f_p \quad (1.3)$$

と表し、有効ピンニング効率  $\eta$  を定義する。これは統計平均から

$$\eta = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (1.4)$$

で与えられる。ただし  $\alpha$  は  $s = \phi_0/\pi^2(r_0 + \xi_{ab})^2 B_\phi$  として

$$\alpha = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.5)$$

である<sup>1)</sup>。よって(1.3)式は

$$J_{c0} = \frac{\eta \pi^2 R^3 B_\phi B_c^2}{4\mu_0} \quad (1.6)$$

となる。ただし、 $R^3$  は

$$\begin{aligned} R^3 &= r_0 (r_0 + \xi)^2; \quad \xi > r_0 \\ &= \xi (r_0 + \xi)^2; \quad \xi < r_0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

で与えられる量で、柱状欠陥の半径に関するパラメータである。

ここで(1.6)式の  $J_{c0}$  は磁界に依存していないことが分かる。実際に後の実験結果から、低磁界領域においては臨界電流密度は磁界に依存していないことが示される。

## 1.4 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となっている。磁束バンドルと呼ばれる磁束線の集団がピンポテンシャルの中で熱運動しており、磁束クリープとは、磁束バンドルがその熱振動によってある確率で障壁  $U$  を飛び越えてしまう現象のことをいう。このことは、磁束線がピンニング・センターに捕まった状態は一時的な安定状態でしかなく、真の平衡状態ではない事を示している。そのため、真の平衡状態への緩和、すなわち、遮蔽電流の減衰が起こる。さらにクリープが激しくなると、遮蔽電流がなくなる、つまり真の平衡状態への緩和までこの現象が続く。

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

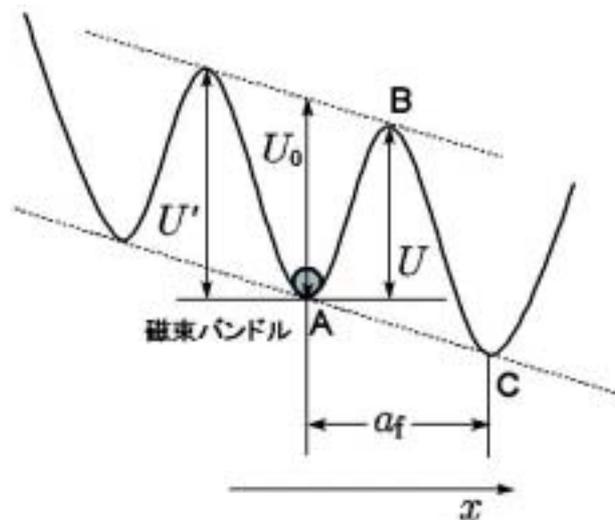


図 1.2 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係

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  $\nu_0$  とすると

$$E = Ba_f \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.8)$$

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。

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。

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin kx - fx \quad (1.9)$$

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、(1.9) 式を  $x$  について微分して

$$x = \frac{1}{k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.10)$$

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

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

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、

$$\left( \frac{2f}{U_0 k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.12)$$

の関係が得られる。よって (1.11) 式は

$$U(j) = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.13)$$

となる。また、

$$U' \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 \frac{J}{J_{c0}} \quad (1.14)$$

の関係が得られる。これより (1.8) 式は

$$E_{cr} = Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.15)$$

と表すことができる。

#### 1.4.1 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

$$\begin{aligned} E_{cr} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; & j < 1 \\ &= Ba_f \nu_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; & j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.16)$$

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

$$\begin{aligned} E_{ff} &= 0; & j < 1 \\ &= \rho_f (J - J_{c0}); & j \geq 1 \end{aligned} \quad (1.17)$$

で与えられる。ここで  $\rho_f$  はフロー比抵抗である。そして、全体の電界は

$$E = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (1.18)$$

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

$$J_{c0} = A \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m (B + B_0)^{\gamma-1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.19)$$

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、 $A$ 、 $m$ 、 $\gamma$  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。(1.19) 式は経験的にこの形に整理できることが知られている式であり、理論的に求めた (1.6) 式の仮想的な臨界電流密度

$J_{c0}$  は (1.19) 式の  $B$  が  $B_0$  より十分小さい場合に当てはまる。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 (1.19) 式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。

$$f(A) = K \exp \left[ -\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.20)$$

ここで  $K$  は規格化定数であり、 $\sigma^2$  は分布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

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.21)$$

で与えられる。

#### 1.4.2 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

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.22)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.23)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.24)$$

の関係があることが経験的に知られている。ここでは  $\zeta$  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  $\alpha_L$ 、 $d_i$  の間には、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.25)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.26)$$

を得る。(1.26)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、

$$V = LR^2 \quad (1.27)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ  $L$  は

$$L = \left( \frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left( \frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

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

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.29)$$

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ  $R$  は

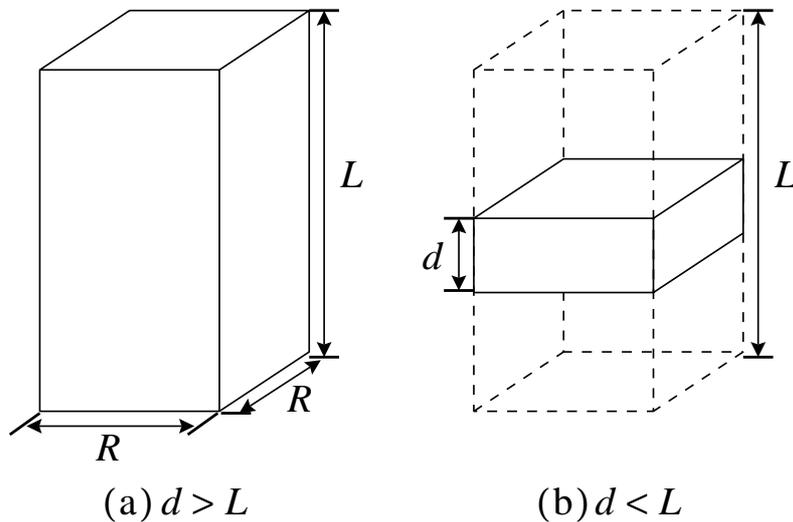


図 1.3 縦方向磁束バンドルサイズ  $L$  が超伝導体の厚さ  $d$  より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図

$$R = \left( \frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.30)$$

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

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.31)$$

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、

$$R = ga_f \quad (1.32)$$

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<sup>1)</sup>。  $g^2$  は(1.30)式と(1.32)式から

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.33)$$

で与えられる。したがって、磁束バンドルの体積  $V$  は(1.27)式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.34)$$

となる。

したがって(1.26)式、(1.34)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(1.26)式、(1.27)式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.35)$$

となる。ここで(1.28)式、(1.32)式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.36)$$

となるが、ここで、  $\phi_0$  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、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.37)$$

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

$$V = dR^2 \quad (1.38)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_B J_{c0}d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.39)$$

となる。

### 1.4.3 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  $\Delta M$  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-2223 超伝導体のような酸化物超伝導体は図 1.4 のように上部臨界磁界  $B_{c2}$  以下のある磁界より高磁界

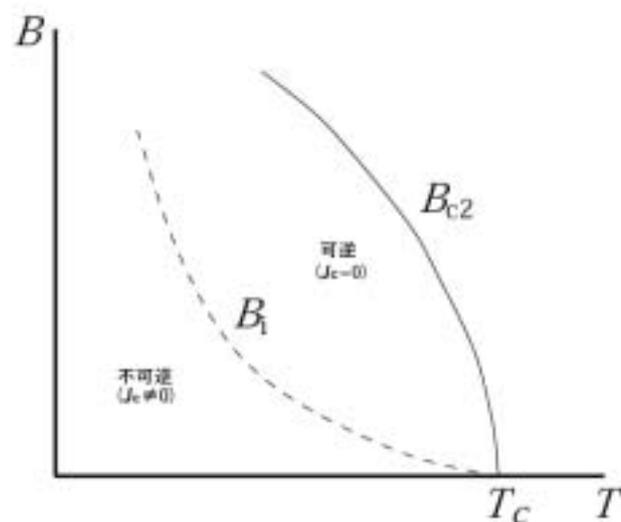


図 1.4 温度 - 磁界平面上の相境界  $B_{c2}(T)$  と不可逆曲線  $B_i(T)$

側では、温度が高くなり、磁束クリープの影響が大きくなる。そうなるとうわずかな電流に対しても磁束線の運動は頻繁となって定常的な電場が観測されるようになる。すなわち、 $J_c = 0$ となる。したがって、この状態では準静的な変化に対して磁気的なヒステリシスを示さないため、磁化曲線は可逆になる。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 1.4 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。

### 1.5 超伝導体の異方性

Bi-2223 超伝導体は超伝導電流が流れる、電気伝導率の高い超伝導層 ( $\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$  面) と、電気伝導率が低く、電氣的にほぼ絶縁層であるブロック層 ( $\text{SrO-BiO-BiO-SrO}$  層) が交互に積層した構造となっている。次元性が高く 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く、またブロック層の超伝導性が低いために  $c$  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のである。

図 1.5 に模式化した  $c$  軸方向のオーダーパラメーター  $|\Psi|$  の変化の様子を

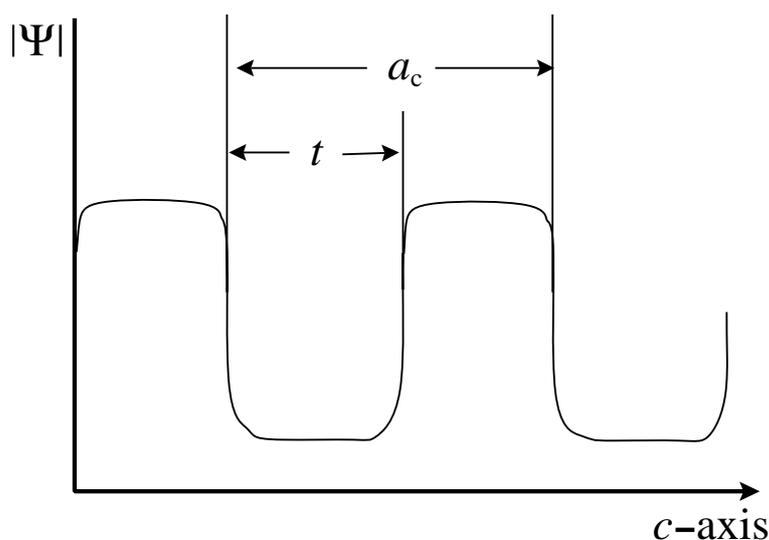


図 1.5  $c$  軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化

示す。超伝導体の超伝導層とブロック層を合わせた厚さを  $a_c$ 、ブロック層の厚さを  $b$  としている。この図から分かるように、超伝導体のブロック層の厚さ  $b$  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。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、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う。

Bi-2223 超伝導体は他の超伝導体と比べても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と予想される。しかし、Bi-2212<sup>2)</sup> では Pb 置換や酸素アニールによりキャリアドーピングをすると、ブロック層の超伝導電子密度  $\langle |\Psi|^2 \rangle$  の値が高くなり、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。このように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が可能である。

## 1.6 本研究の目的

これまで述べてきたように、Bi-2223 超伝導体は  $T_c$  が高く、また機械的に配向しやすいため製造コストが安価である。そのため、広く線材として開発されている超伝導体ではあるが、臨界電流密度  $J_c$  が十分な値に達していないために、更なる向上が望まれている。また、これまで Bi-2223 超伝導体の単結晶を作製するのが難しく、単結晶を用いた基礎研究の知見が得られていないまま開発が進んできたため、強いピンの導入によってどの程度  $J_c$  が改善されるかなど、Bi-2223 超伝導体の本質的なポテンシャルが明らかにされていなかった。そこで、ピン力と密接に関係している凝縮エネルギー密度を評価することができれば、Bi-2223 超伝導体がどの程度実際に応用可能なポテンシャルを有しているかが明確になり、適している応用の範囲も明らかになると期待される。凝縮エネルギーの見積もりは、結晶間の弱結合のない単結晶と、理論計算を可能にするためにピンの形状が分かっている必要がある。そして近年、単結晶の作製が可能になったことから、単結晶試料に人工的に、サイズ及び密度が分かる柱状欠陥を導入することにより凝縮エネルギー密度を定量的に評価することが可能となった。

本研究では、キャリアのドーブ状態を変えるために酸素アニールを行い、アニール条件の異なる Bi-2223 単結晶試料に、それぞれ Au イオンを照射し

柱状欠陥を導入した。そして、それぞれの試料の臨海電流密度を広い磁界、温度領域で測定し、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る。その結果と Bi-2212<sup>2)</sup>、Y-123<sup>3)</sup>と比較し、そのポテンシャルや、酸素アニール処理が及ぼす影響などを議論することを目的とする。

## 第 2 章 実験

### 2.1 試料

本実験で用いられた試料 #1、#2、#3 は東京工業大学の山内尚雄教授から提供された酸素アニール処理の異なる Bi-2223 単結晶であり、KCl フラックス法で作成されている。なお試料は全て Bi サイトの約 15% を Pb で置換しており、ラメラ構造はない。試料は、4 mm × 4 mm のアルミニウムの基盤上に、単結晶を約 100 個から 200 個ほど配置したもので、*c* 軸は広い面に対して垂直に配向している。一つの単結晶の典型的なサイズは 80 μm × 80 μm × 1 μm である。試料は、#1 がアニールを行わない As-grown、#2、#3 にはそれぞれ条件の異なるアニール処理を行った。単結晶の拡大写真と試料の全体図、試料の諸元を図 2.1 と表 2.1 に示す。

イオン照射は日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を使って行われた。試料に対して *c* 軸と平行に Au イオンを 180 ~ 320 MeV のエネルギー

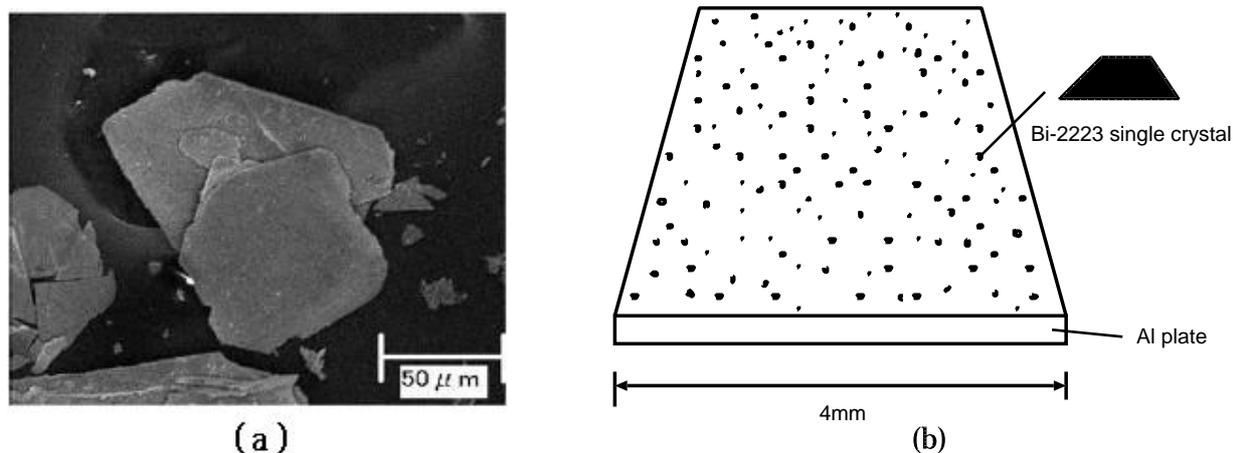


図 2.1 (a) 単結晶試料の拡大写真 (b) 試料の全体図

表 2.1 試料の諸元

試料	アニール	照射前 $T_c$ (K)	照射後 $T_c$ (K)
#1	As-grown	107.6	104.2
#2	350°C × 24 時間 (1 気圧 O <sub>2</sub> )	106.8	103.3
#3	450°C × 48 時間 (500 気圧 O <sub>2</sub> )	106.0	101.8

で照射し、この時のイオン透過距離は 20  $\mu\text{m}$  程度である。単結晶の厚さは 1  $\mu\text{m}$  であるからイオンは全ての試料で貫通しており、円柱状欠陥の縦方向の長さは単結晶の厚さと同じであると考えられる。その際に生じる円柱状欠陥の半径は約 5 nm 程度である。また、照射量のマッチング磁界  $B_\phi$  は各試料で 1 T である。

### 2.1.1 フラックス法

この方法は、目的の物質 A の他に物質 B(フラックス)を加え、加熱して溶融させた後、徐冷していく。この時図 2.2 のように、A と B の組成比が X の混合物を A と B が液相状態である高温相(液相)の温度  $T_1$ (点 a) まで加

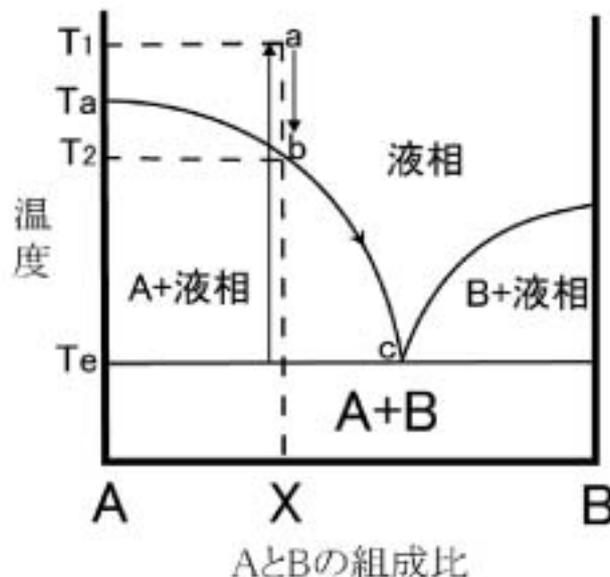


図 2.2 フラックス法の原理

熱して、徐冷する。温度  $T_2$ (点 b) に到達すると、物質 A が固相になって加えた物質 B が液相のままである低温相 (A+ 液相) が存在すれば、A の融点  $T_a$  以下で共晶温度  $T_e$  まで液相線 bc に沿って目的の結晶 A が成長していく。このフラックス法の利点として

- かなり平坦な自然成長面が得られる
- 条件が比較的少なく再現性が高い
- 専門的な技術が要求されない

があげられる。その反面、欠点として

- るつぼ材の混入がある
- フラックスが結晶内に取り込まれることがある
- 試料によってはフラックスの中に埋まって取り出せないことがある
- 大型の単結晶が得にくい

などがあげられる。

今回用いた試料は、溶質パウダー、(Bi、Pb)-2223 パウダー、KCl パウダーを 1:(0.01):4 の重量比で混合し、空气中、 $845^{\circ}\text{C}$  で 100 時間、直径約 6 cm のアルミなるつぼの中で焼成した後、常温まで冷却して得られたものである。

### 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ー(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 2.3(a) のようになる。図 2.3(b) は磁束密度  $B$  の空間分布である。増

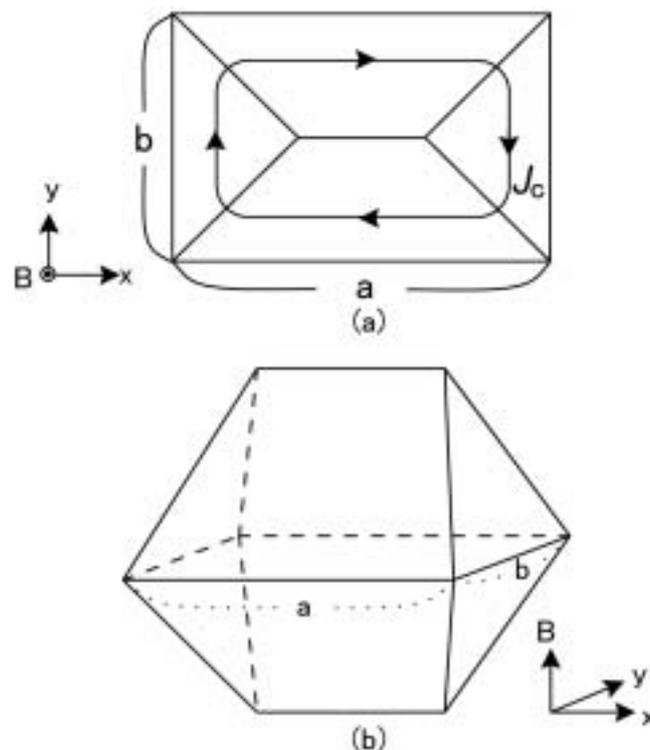


図 2.3 (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布

磁過程での磁束密度の空間分布は図 2.3(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  $\Delta M$  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。しかし、今回用いた試料では多数の Bi-2223 単結晶があり、単一のものを評価する式 (2.3) では臨界電流密度を計算することができない。したがって、試料中の全ての単結晶で  $J_c$  と  $t$  は等しいと仮定して、次のように式を拡張し、臨界電流密度  $J_c$  を評価する。

$$\begin{aligned} \Delta m &= K_1 J_c + K_2 J_c + K_3 J_c + \cdots + K_n J_c \\ &= \left( \sum_{i=1}^n K_i \right) J_c \end{aligned} \quad (2.4)$$

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。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.5)$$

このように  $\Delta M$  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  $1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  となる磁界で定義した。

## 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、試料 #1、#2、#3 の照射前と照射後の各温度における  $J_c - B$  特性をそれぞれ図 3.1、図 3.2、図 3.3 に示す。

アニール処理を行っていない試料 #1 と 1 atm で酸素アニール処理を行った試料 #2 については、Au イオンを照射することにより  $J_c$  が増加した。特に  $T_c$  の低下の影響を強く受ける高温領域を除く領域では、3 倍から 4 倍  $J_c$  が増加しているという結果が試料 #1、#2 とともに得られた。このことより、これらの試料のイオン照射後の磁束ピンニングは、主に柱状欠陥によるものであると考えられる。しかし、500 atm で酸素アニール処理を行った試料 #3 については、これらと異なる結果となった。5 K、0.1 T の条件下で Au イオン照射前は  $1.2 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup> であった  $J_c$  の値が、照射後には  $8.5 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup> となり、Au イオンを照射した試料の方が  $J_c$  の値が低くなるという結果になった。 $J_c$  低下の原因として、Au イオン照射によって結晶の超伝導組織が壊され特性が劣化してしまったことや、イオン照射を依頼した際に照射作業の過程で Bi-2223 単結晶が Al 基盤から剥離してしまったこと、また、元来高濃度で分布していた点状欠陥の強いピンニングと形状の異なる柱状欠陥とのピンニング相互作用同士の干渉によって、かえって劣化してしまったことなどが考えられる。今回用いた試料では、1 つの単結晶が小さいため、その影響が大きかったのではないかと考えられる。しかし、図 3.3 (b) のグラフを見てみると、試料 #1 と #2 の照射後のグラフと同様に、マッチング磁界である 1 T 付近まで  $J_c$  の変化が少なく、その後  $J_c$  が減少し始めるという特徴が見られ、また中温度領域では照射により  $J_c$

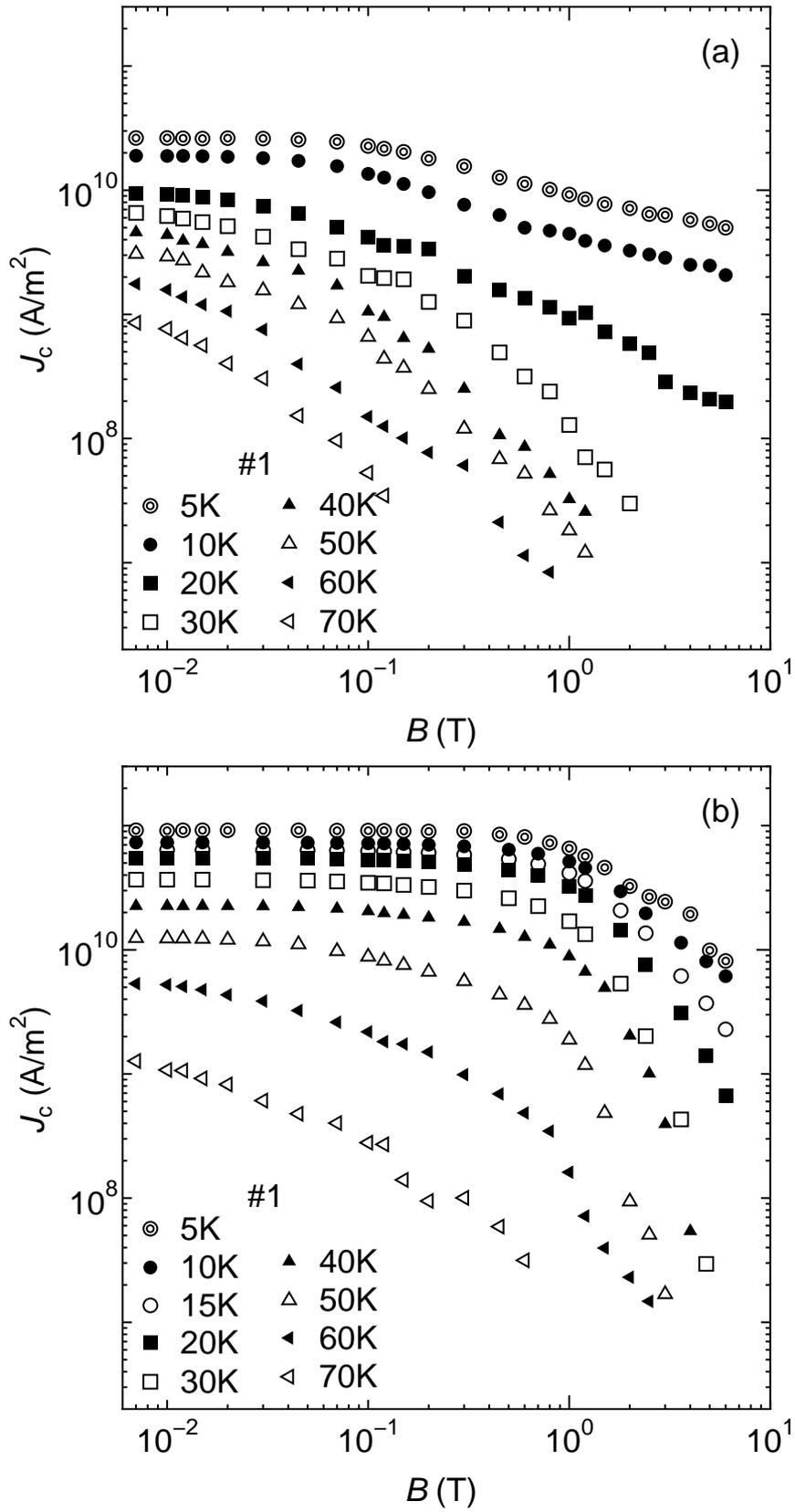


図 3.1 試料 #1 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電流密度の磁界依存性

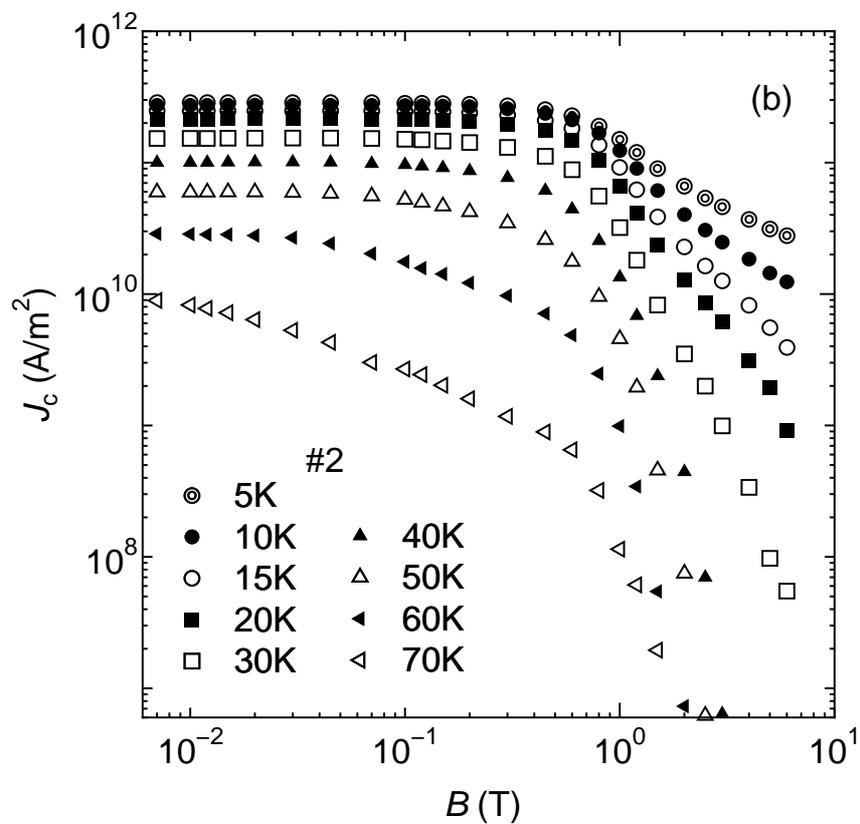
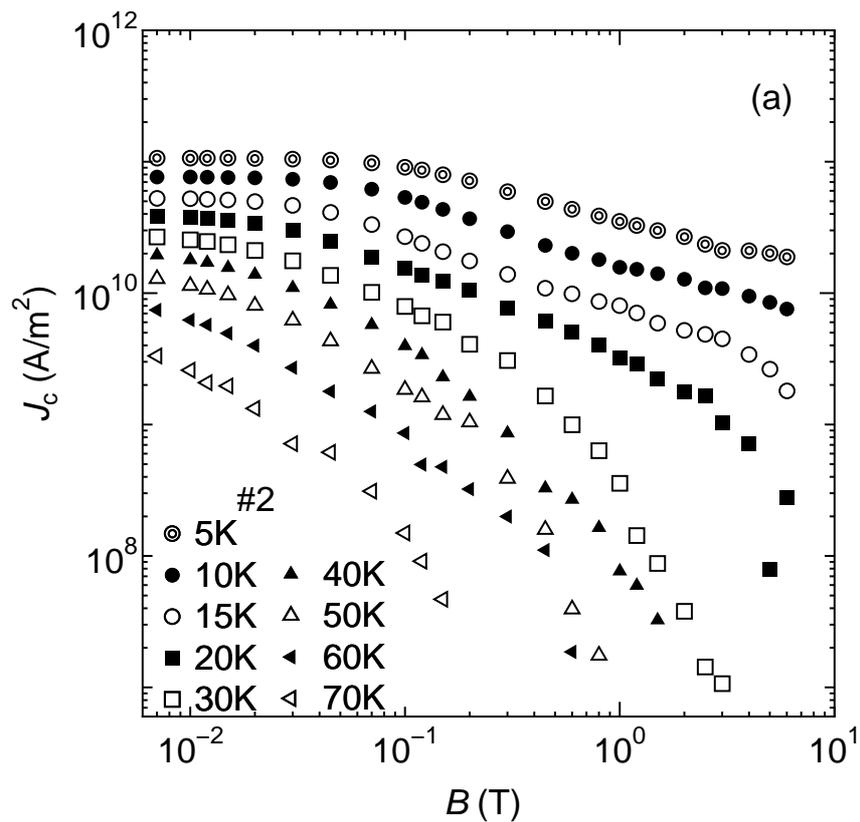


図 3.2 試料 #2 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電流密度の磁界依存性

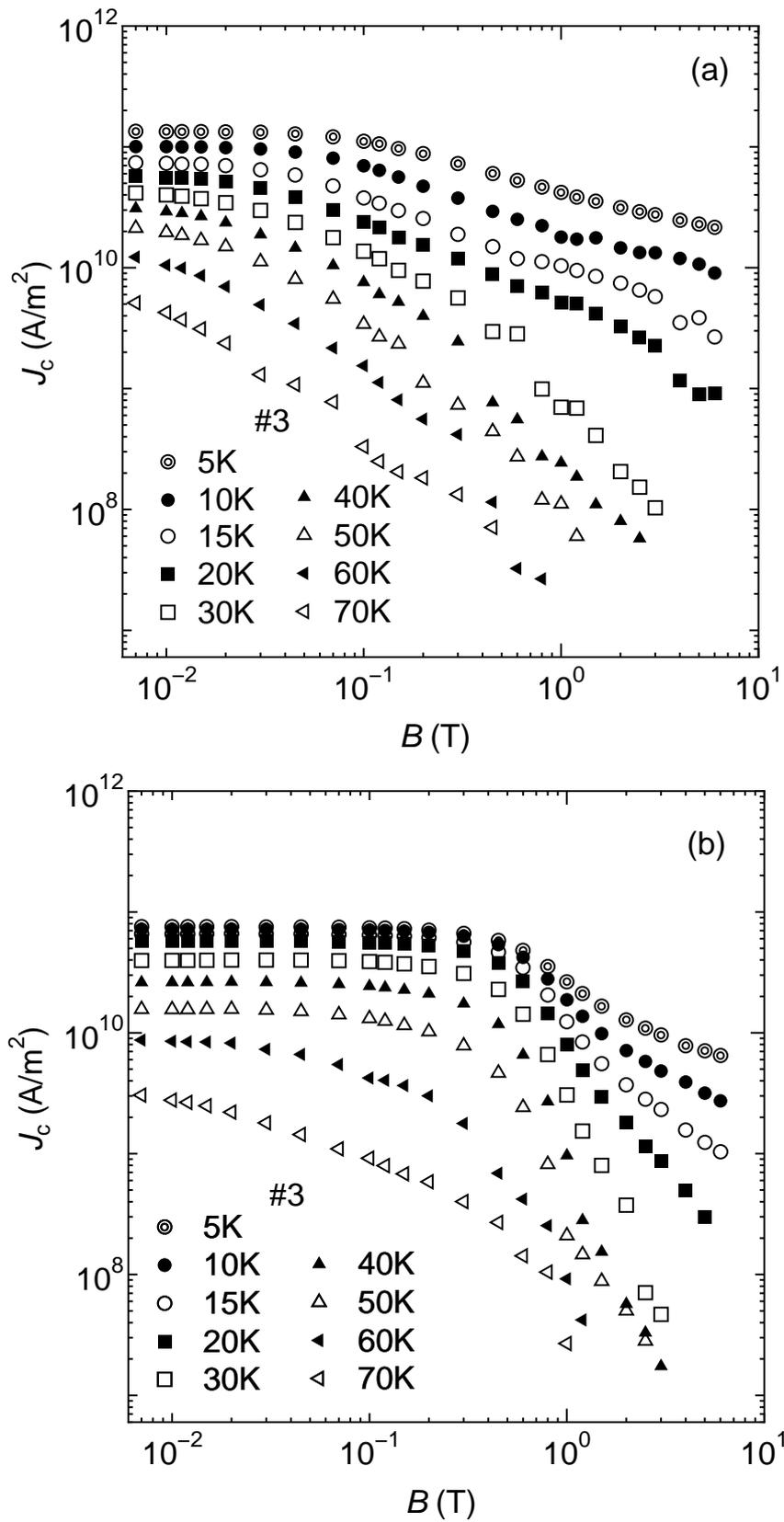


図 3.3 試料 #3 における Au イオン (a) 照射前、(b) 照射後の臨界電流密度の磁界依存性

が増加していることから Au イオン照射による柱状欠陥はピンとして働いていると予想される。柱状欠陥がピンとして働いているにもかかわらず  $J_c$  が低下したという結果から、1.2 章で述べた強いピンの導入によってどの程度  $J_c$  が改善できるかについて、ピンの数を増やしても組織の劣化による  $J_c$  の低下があり、この方法による特性改善にも限界があると考えられる。

また、照射前の試料で比較すると、5 K、0.1 T の時に #1 は  $J_c = 2.4 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup>、#2 は  $J_c = 1.0 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup>、#3 は  $J_c = 1.2 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup> という結果が得られた。これは、酸素アニールすることにより、超伝導体の次元性が改善され、 $J_c$  の増加につながったと考えられる。

### 3.1.2 不可逆磁界の規格化温度依存性

不可逆磁界  $B_i$  は、 $J_c$  が  $1.0 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup> になる磁界の値で決定した。照射前後の各試料の  $B_i$  を図 3.4 に示す。各試料で臨界温度  $T_c$  が異なるため、温度は  $T_c$  で規格化した。

照射前の試料で比較すると、#3、#2、#1 の順で不可逆磁界が高くなっ

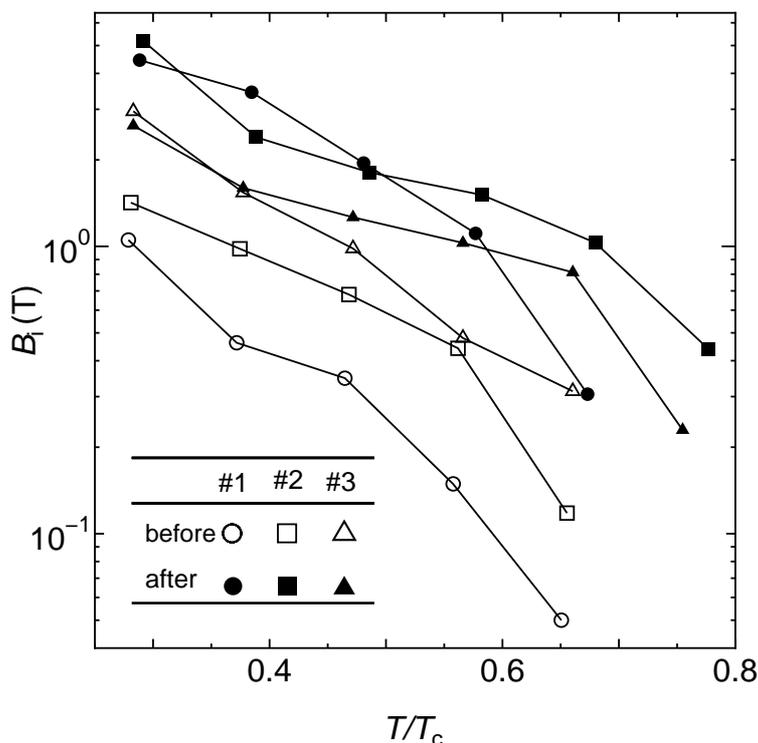


図 3.4 各試料における不可逆磁界の規格化温度依存性

ている。これは酸素アニール処理によって、超伝導体の次元性が改善されたためであると考えられる。

照射後の試料 #1 と #2 は、全温度領域において照射前の試料に比べ  $B_i$  が増加していた。また、照射後の試料 #1 と #2 を比較すると、低温では差がないが、高温領域になるに従い、#2 の方が  $B_i$  が高いという結果が得られた。これは超伝導体の次元性が改善されたことにより、高温側において柱状欠陥のピン力が増大したためではないかと考えられる。照射後の試料 #3 については、低温側では照射前の試料 #3 とほとんど変わらないが、高温側では照射後の試料 #1 よりも  $B_i$  が高くなっていた。これらの結果から、柱状欠陥を導入することにより、特に高温領域において特性を改善することができると考えられる。

## 3.2 解析

### 3.2.1 磁束クリープ・フローモデルによるフィッティング

仮想的な臨界電流密度のパラメーターを仮定して、1.4 節で述べた磁束クリープ・フローモデルを用いて理論的に電界 - 臨界電流密度特性を求め、磁化測定の実験値を対応させるフィッティングを行った。電界基準  $E_c$  は  $2.0 \times 10^{-8}$  V/m とした。各パラメーターの値は (1.19) 式で  $J_c$  の理論値が実験値と合うように調整した。なお、広い温度領域で (1.19) 式の形に温度依存性を表現できなかったため、5 K ~ 20 K と 30 K ~ 70 K の2つの温度領域に分けてフィッティングを行った。5 K ~ 20 K の領域では 10 K、0.01 T の理論結果と実験結果が合うように、30 K ~ 70 K の領域では 40 K、0.01 T の理論結果と実験結果が合うようにパラメーターの値を調整した。今回、このように低磁界でのみフィッティングを行っているため、磁化依存性を表す  $\gamma$  は全ての試料、温度領域でゼロとした。各試料に用いたピンニングパラメーターを表 3.1 に、各試料のフィッティングの結果をそれぞれ図 3.5、図 3.6、図 3.7 に示す。

表 3.1 各試料のフィッティングに用いたピンニングパラメーター

試料	$A_m$	$m$	$\gamma$	$\sigma^2$	$g^2$	$B_0$
	5 K ~ 20 K / 30 K ~ 70 K					
#1	$1.6 \times 10^{11} / 1.2 \times 10^{11}$	3.4/4.6	0	0.01	1	1/0.4
#2	$4.9 \times 10^{11} / 4.5 \times 10^{11}$	1.8/4.1	0	0.01	1	1/0.4
#3	$1.2 \times 10^{11} / 8.5 \times 10^{10}$	1.5/3.5	0	0.01	1	1/0.4

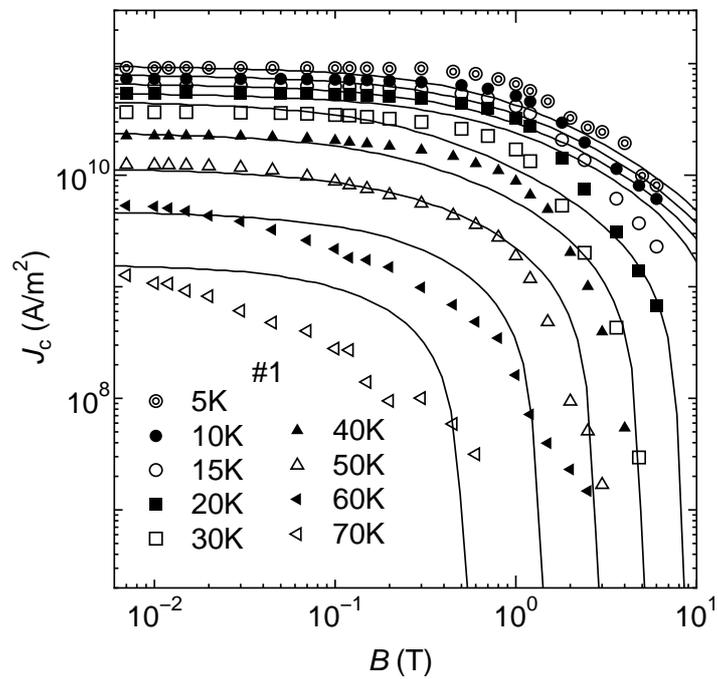


図 3.5 試料 #1 の理論値と実験値のフィッティング

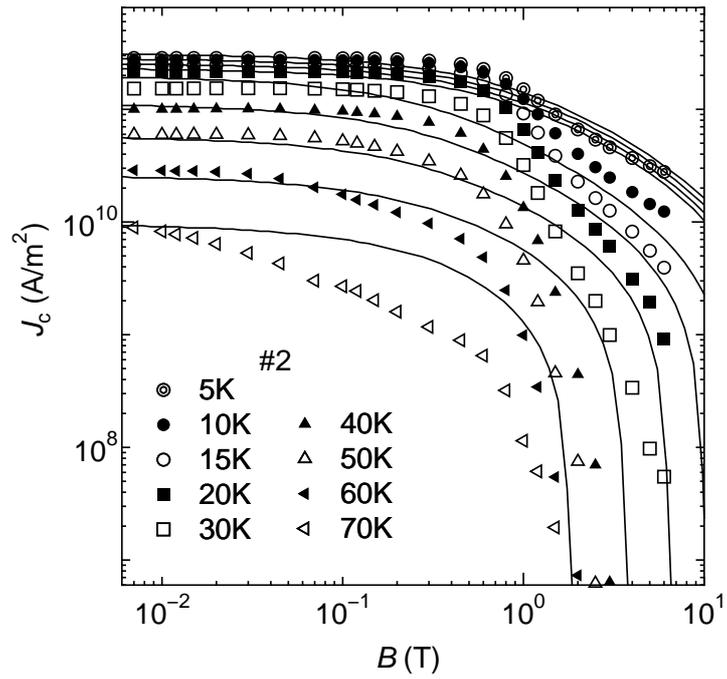


図 3.6 試料 #2 の理論値と実験値のフィッティング

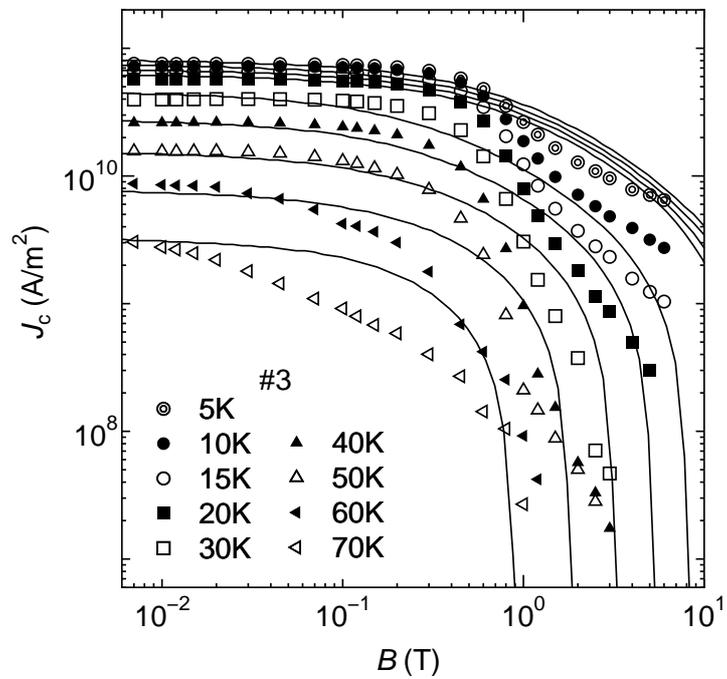


図 3.7 試料 #3 の理論値と実験値のフィッティング

### 3.2.2 凝縮エネルギー密度

図 3.8 に試料 #1、#2、#3 の凝縮エネルギー密度の温度依存性を示す。Y-123 は Civale らの結果<sup>3)</sup> を、Bi-2212 は今田の結果<sup>2)</sup> を使用している。また、Bi-2212 については A ~ E の 5 種類の試料がある。A が最も次元性の低い試料で、順に次元性が大きくなり、E が最も次元性の高い試料となっている。なお、Bi-2223 の有効ピンニング効率は、 $B_\phi=1$  T、柱状欠陥の半径のサイズ  $r_0=5.0$  nm より、 $\eta=0.64$  と評価される。

全ての試料で温度の低下とともに凝縮エネルギー密度が高くなるという結果になった。これは低温になるにつれ Bi-2223 のブロック層の超伝導性が増すことに起因するものと考えられる。 $J_c$  が最も高かった試料 #2 の凝縮エネルギー密度が他の試料よりも高いという結果となった。 $J_c$  が低い結果となった試料 #3 については、低温領域では最も低い凝縮エネルギー密度であったが、高温領域では試料 #1 よりも高い凝縮エネルギー密度を示した。この結果より、酸素アニール処理による超伝導体の次元性の改善は高温領域において特に効果があるのではないかと考えられる。

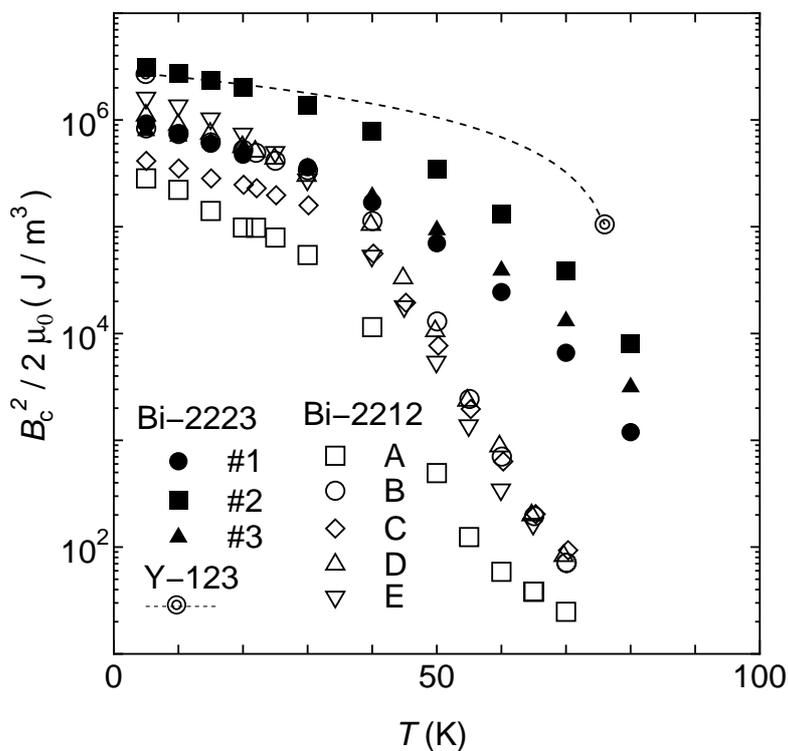


図 3.8 試料 #1、#2、#3 の凝縮エネルギー密度の温度依存性

$T > 60$  K の高温領域において、 $B_c^2/2\mu_0$  の値は Bi-2223 より Y-123<sup>3)</sup> の方がかなり大きな値であるが、その温度に対する変化率は Bi-2223 の方が大きく、温度の低下とともに急激に増加し、 $T=5$  K において Bi-2223 の #2 の試料で Y-123 より  $B_c^2/2\mu_0$  が大きいという結果が得られた。この結果は Bi-2223 が低温で高いポテンシャルを持つということを支持するものである。

また、試料 #1 において Bi-2212<sup>2)</sup> の試料 B と比較すると、50 K より低い低温領域ではそれほど差はないが、50 K 以上の中温度～高温領域においては Bi-2223 のほうがかなり高い凝縮エネルギー密度を持っているという結果が得られた。このことは、Bi-2223 の方が Bi-2212 よりも超伝導体の次元性が高いということを示す結果である。

### 3.2.3 熱学的臨界磁界の規格化温度依存性

熱力学的臨界磁界  $B_c$  の規格化温度依存性を図 3.9 に示す。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  $B_c$  を表している。

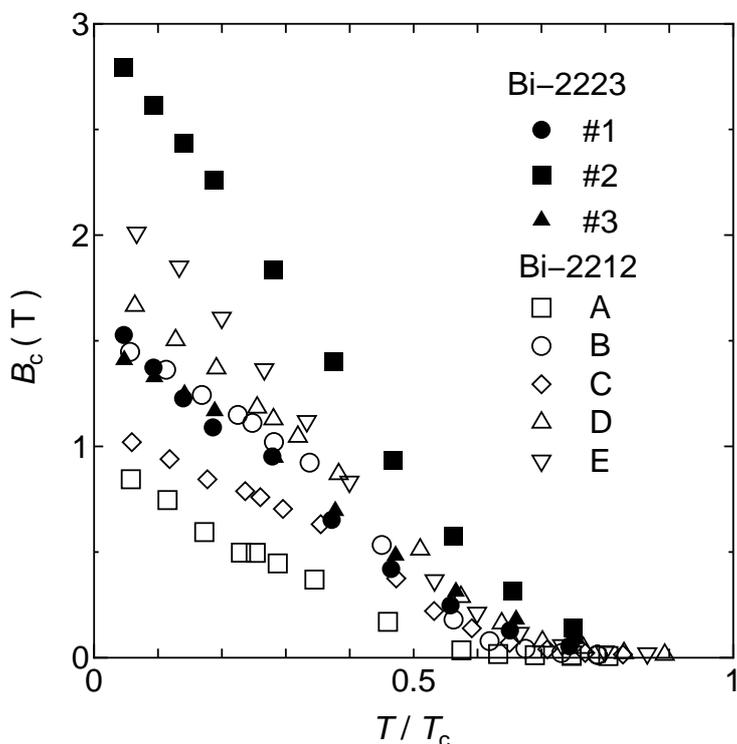


図 3.9 熱力学的臨界磁界  $B_c$  の規格化温度依存性

Bi-2223 は凝縮エネルギー密度と同様に、試料 #2 が最も高い  $B_c$  を示す結果となった。試料 #3 においても、やはり低温領域では試料 #1 よりも低いが高温領域となるに従い試料 #1 より高くなるという結果が得られた。この結果より、酸素アニール処理によって超伝導体の次元性が改善されたことにより高温領域での特性の向上につながったと考えられる。

Bi-2223 と Bi-2212<sup>2)</sup> の  $B_c$  の規格化温度依存性は、ともに温度が上昇するにつれ  $B_c$  が直線的に減少している。しかし、Bi-2223 の方が直線的な領域が広く、その結果  $T/T_c > 0.5$  の中温度 ~ 高温領域において Bi-2212 に比べ減少が緩やかになっている。この結果と凝縮エネルギー密度での結果、また Bi-2223 の方が高い  $T_c$  を持つことから、Bi-2223 は中温度 ~ 高温領域において強いピン力を利用できることにより、中温度領域での応用を考えたとき、Bi-2212 より有利であると言える。

熱力学的臨界磁界  $B_c$  の最小二乗法による直線近似を図 3.10 に示す。これより、 $B_c=0$  となる温度  $T_c^*$  の値を求める。 $T_c^*$  の値は理論的には  $T_c$  と同じ値になるはずである。しかし、最小二乗法による直線近似での  $T_c^*$  の評価

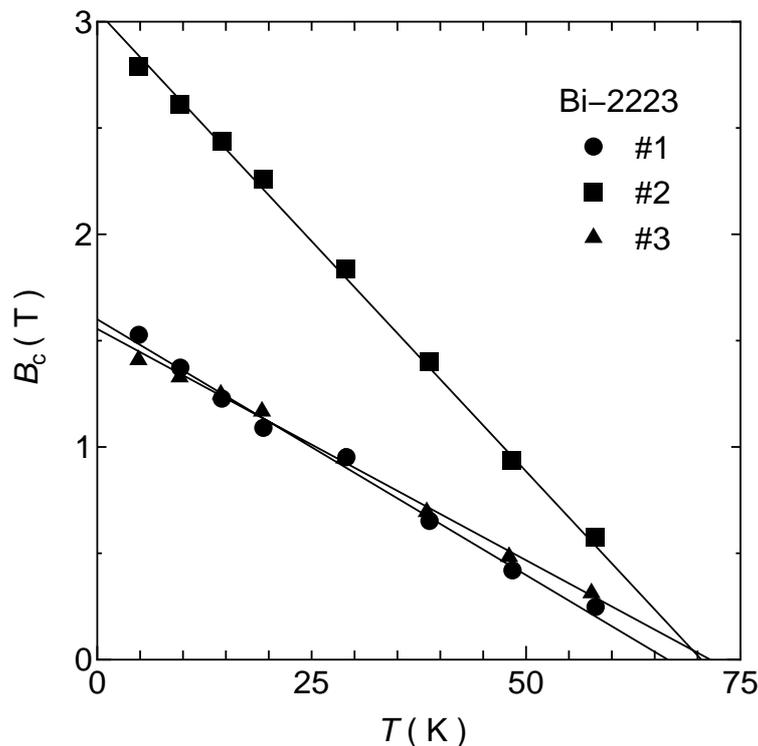


図 3.10 熱力学的臨界磁界  $B_c$  の最小二乗法による直線近似

の結果は、試料 #1 は 66.5K 、試料 #2 で 70.4K 、試料 #3 で 71.5K という値であり、実際の  $T_c$  よりも低い値となった。これは、Bi-2223 が超伝導層とブロック層からなっており、超伝導層のみならば  $T_c$  近傍で  $B_c=0$  になると予想されるが、ブロック層があるためブロック層の振る舞いの影響により  $T_c$  よりもかなり低い値で  $B_c=0$  となったのではないかと考えられる。また、 $T_c^*$  の値が #3>#2>#1 という結果になったことは酸素アニール処理によって超伝導体の次元性が改善されたことを示している。

## 第 4 章 結論と今後の課題

### 4.1 結論

本研究では、キャリアのドーピング状態を変えるため異なる酸素アニール条件で作製した Bi-2223 単結晶試料に、それぞれ Au イオン照射を行い柱状欠陥を導入した。それぞれの試料の臨界電流密度を測定し、その結果と磁束クリープ理論と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。そして、Y-123<sup>3)</sup> と Bi-2212<sup>2)</sup> との比較を行い、Bi-2223 の持つ本質的なポテンシャルや酸素アニールが及ぼす影響を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- Au イオン照射後の試料 #2 の臨界電流密度は 5 K で  $2.8 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup> という高い値であり、強いピンを導入することが可能ならば  $J_c$  を大幅に向上させることができることが確かめられた。しかし、試料 #3 において、照射後  $J_c$  が低下したという結果から、単結晶が Al 基盤から剥離したことが  $J_c$  低下の主な原因ではないとすると、ピンの数を増やしても組織の劣化が起こる可能性があり、この方法による特性改善にも限界があるのではないかと考えられる。
- 酸素アニールにより超伝導体の次元性が改善され、柱状欠陥によるピンが向上し、 $J_c$  と  $B_i$  の向上が著しいと考えられる。特に Au イオン照射後の試料では、高温領域において  $B_i$  の大きい上昇が見られたことより、高温側において特性を改善することができると考えられる。
- 1 気圧酸素アニール処理をした試料 #2 の凝縮エネルギー密度が低温で Y-123<sup>3)</sup> を凌いだことより、Bi-2223 は低温で高いポテンシャルを有しており、低温での応用に適していることがわかった。また、500 気圧酸素アニール処理をした試料 #3 の凝縮エネルギー密度が #2 よりも低い値

を示したことより、今回の場合は1気圧が最も優れた特性を示したように、特性改善には適当な酸素アニール条件があるのではないかと考えられる。

- 熱力学的臨界磁界の規格化温度依存性は Bi-2212<sup>2)</sup> と比べて中温～高温側で緩やかとなっていた。これは Bi-2223 の次元性が高いことを示すものであり、より良いピンニングが期待できる。また中温度での試料 #2 の凝縮エネルギー密度は、Y-123 の 77 K での凝縮エネルギー密度の値と比較してもそれほど差はない。これらのことから、冷凍機を用いた中温度付近での応用に期待できると考えられる。

## 4.2 今後の課題

今回用いた試料では、#2 と #3 のアニール条件の違いが大きすぎることから、その間を埋めるようなアニール条件の試料を用意して  $J_c$  -  $B$  特性が酸素アニールを進めることによってどう変化していくのか、また今回試料 #3 にイオン照射をすることにより  $J_c$  の低下が見られたが、それが酸素アニールの影響を受けているのかなど、Bi-2223 の本質的なポテンシャルや酸素アニールによる影響をさらに調査していくことが今後の課題である。

## 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、小田部荘司助教授、木内勝助手に深く感謝致します。同じく多くの助言や指導をして下さった河野一平さんに深く感謝致します。また、試料を提供して下さった東京工業大学の野村朋哉さん、本橋輝樹助手、マーリットカルピネン助教授、山内尚雄教授に感謝致します。そして、試料にイオン照射をして下さった日本原子力研究開発機構の岡安悟さんに感謝致します。最後に本研究を行うにあたり、支援、指導を頂いた松下・小田部研究室の皆様へ深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) T. Matsushita: *Physica C* **217** (1993) 461
- 2) 今田丈貴: 異方性の小さい Bi-2212 超伝導体の凝縮エネルギー密度 [九州工業大学卒業論文 平成 13 年]
- 3) 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