

NEG-123 バルク超伝導体の ピーク効果と磁束ピンニング機構

大島 一訓

2006 年 2 月 21 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	不可逆磁界	2
1.3	磁束クリープ現象	3
1.4	見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*	5
1.4.1	ピン・ポテンシャル U_0	7
1.5	各種欠陥によるピンニング	10
1.5.1	RE (LRE) -123 超伝導体	10
1.5.2	211(422) 相粒子	10
1.5.3	低 T_c 相によるピンニング	11
1.6	ピーク効果	13
1.7	Nd 系のピーク効果に関する研究	13
1.8	NEG-123	14
1.9	NEG-123 バルク超伝導体のピーク効果について	15
1.9.1	積層欠陥	15
1.9.2	RE-rich 相	15
1.10	本研究の目的	15
第 2 章	実験	17
2.1	試料	17
2.2	測定方法	17
2.3	SQUID について	18
2.4	臨界電流密度 J_c の導出	18
第 3 章	実験結果	21
3.1	実験結果	21

3.1.1	磁化のヒステリシス曲線の測定による結果	21
3.1.2	Nd-123、Y-123 系超伝導体との比較	31
3.1.3	NEG-123 超伝導体のピークに働くピンニング機構に ついて	32
第 4 章 まとめ		34
参考文献		37

表目次

2.1	試料の諸元	17
3.1	図 3.5、3.6 の解析データ。	33

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とエネルギーの関係。	4
1.3	エネルギー・バリヤー U と規格化電流密度 j 。	5
1.4	磁束線の変位に対するピン力密度の変化。	7
1.5	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	10
1.6	臨界電流密度の磁界依存性。 (a) は単調に減少する通常の現象。 (b) はピーク効果があるときの現象。	13
1.7	Nd-123 超伝導体に Nd-422 相の添加量を増加させたときの臨 界電流密度の変化。	14
2.1	4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる 微小幅 dx の帯に囲まれた領域。	20
2.2	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。	20
3.1	EG-211 付加、77.3K のヒステリシス曲線の測定から得られ た J_c - B 特性。	22
3.2	EG-211 付加、80K のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。	23
3.3	NEG-211 付加、77.3K のヒステリシス曲線の測定から得られ た J_c - B 特性。	24
3.4	NEG-211 付加、80K のヒステリシス曲線の測定から得られ た J_c - B 特性。	25
3.5	EG-2117mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。	26
3.6	NEG-211 の 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得ら れた J_c - B 特性。	27

3.7	EG-211 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた 各磁界の温度依存性。	28
3.8	NEG-211 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られ た各磁界の温度依存性。	29
3.9	211 相の添加量による J_{cp} と B_i の変化 80 K。	30

第 1 章 序論

1.1 はじめに

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 年に酸化物超伝導体の LaBaCuO が発見されて以来、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 より高い超伝導体が次々に発見され、現在では液体窒素温度の 2 倍近い臨界温度 $T_c = 135\text{K}$ を持つ超伝導体が発見されている。酸化物高温超伝導体では臨界温度 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 Nd 系、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、完全反磁性という特異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。また、Y 系コート線材などの薄膜の場合、試料を厚くすることで不可逆磁界 B_i が大きくなることが明らかになってきて

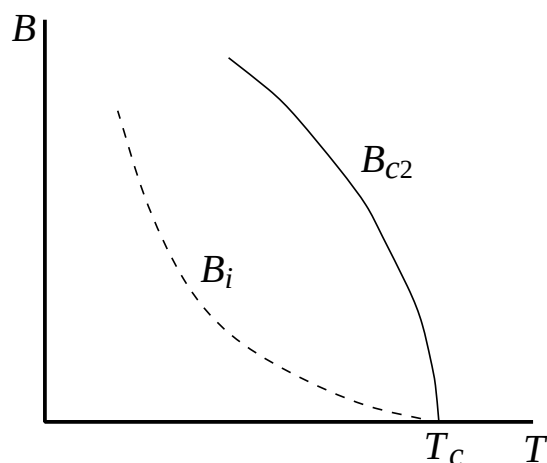


図 1.1 上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ と不可逆磁界 $B_i(T)$ 。

いる。

1.2 不可逆磁界

一般にピンを含む超伝導体では、外部磁界が下部臨界磁界 B_{c1} を超えて磁束線が超伝導体内に侵入した後は、磁化曲線は外部磁界の増減に対して可逆とならず、ヒステリシスを持つ。これはローレンツ力に対して磁束線の動きを止めるピンニング力が常に反対方向に働くためである。一般に知られた臨界状態モデルを用いれば、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。金属超伝導体ではほぼ上部臨界磁界 B_{c2} まで磁化曲線は不可逆であり、有限の臨界電流密度 J_c が存在する。

一方で、酸化物超伝導体の磁化が上部臨界磁界 B_{c2} 以下のある磁界より高い磁界領域で可逆となり臨界電流密度 J_c がゼロになることが指摘された。この磁化の可逆と不可逆の境の磁界を不可逆曲線と呼ぶ。(図 1.1 参照)そして、その不可逆磁界の値が低いため、超伝導体の応用が妨げられている。

このように不可逆磁界 $B_i(T)$ が上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ よりも低くなる原因をもたらす機構として磁束クリープ現象が知られている。

1.3 磁束クリープ現象

磁束クリープ現象とは、ピン止めされた磁束線が熱揺動により、ある確率でピンニングポテンシャルを飛び出す現象である。この現象の影響が顕著に現れるのは、超伝導永久電流の緩和である。これは磁束線がピンニングセンターにとらえられている状態は、エネルギーの局所的な極小に対応した準安定状態でしかないからであり、真の平衡状態に向けての緩和、すなわち遮蔽電流の減衰が起こる。この緩和については次節で述べるが、その特徴的なことは、減衰が時間に対して対数的なことである。遮蔽電流の減衰は、超伝導体内の磁束分布の変化に対応している。熱活性化による磁束線の運動とは、磁束フローのように磁束線格子全体の連続的な運動ではなく、一部の磁束線の不連続かつ散発的なものであると考えられている。このときコヒーレントに運動する磁束線の集団を磁束バンドルと呼ぶ。

また、温度が高くなり磁束クリープの影響が顕著になると、わずかな電流に対しても磁束線の運動は頻繁となって、定常的な電界が観測されるようになる。すなわち、臨界電流密度 J_c がゼロとなる。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ず、磁化曲線は可逆となる。一方、低温・低磁界領域では J_c ゼロではなく、ピンニングのために増磁過程と減磁過程とで磁化が異なり不可逆性を示す。不可逆磁界とは、このように磁束クリープの影響のために超伝導であっても J_c がゼロとなる場合があり、その時の磁界のことを指す。

超伝導体に電流が流れると、ピン止めされた磁束バンドルに Lorentz 力が働く。その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の変化を図 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。磁束クリープが生じると、熱エネルギーのために磁束バンドルが捕まっているピンニングセンターからはずれて点 B のエネルギー・バリアーを越えて Lorentz 力方向に動き出す。磁束バンドルがこのエネルギー・バリアーを越え、Lorentz 力方向に動き出してしまう確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。ここで U は活性化エネルギー、 k_B は Boltzmann 定数であり、図の U_0 はピンニング・ポテンシャルである。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 a_f の周期で周期

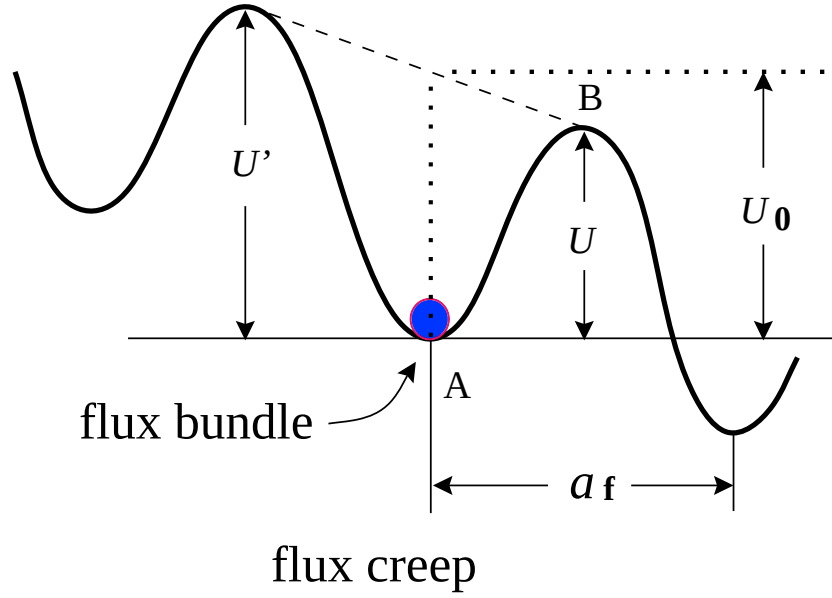


図 1.2 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係。

的になっていると予測される。したがって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 a_f であるとしてよいであろう。これよりピンニングポテンシャル内での磁束バンドルの振動数を ν_0 とすると、 $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の Josephson の関係を用いて磁束クリープを起こして生じる電界の大きさは

$$E = Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

で表せる。

図 1.2 のように電流が小さい場合、 U と U' の差は小さく、磁束クリープは、ローレンツ力の方向とは反対方向への磁束の動きも考えられる。したがって反対方向の動きを考慮し、washboard ポテンシャルとして正弦波状のものを仮定すると $U - U' = \pi U_0 j$ となる。ただし J_{c0} をクリープが無いときの仮想的な臨界電流密度として、 $j = J/J_{c0}$ は規格化電流であり、この関係を用いると (1.1) 式は

$$E = Ba_f \nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_B T}\right] \left[1 - \frac{\pi U_0(j)}{k_B T}\right] \quad (1.2)$$

となる。ここで $U(j)$ は

$$U(j) = U_0[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.3)$$

であり、また磁束クリープの際の磁束バンドルの振動周波数 ν_0 は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.4)$$

で与えられる。ここで ζ はピンの種類に依存する定数で、点状のピンの場合は $\zeta \simeq 2\pi$ 、非超伝導粒子の場合は $\zeta = 4$ である。また、 ρ_f はフロー比抵抗であり、Bardeen-Stephen モデルを用いると常伝導比抵抗 ρ_n と

$$\rho_f(T) = \frac{B}{B_{c2}} \rho_n(T) \quad (1.5)$$

の関係にある。また、一般に $\rho_n(T)$ は温度によって変化し、ここでは $\rho_n(T) = (T/T_c)\rho_n(T_c)$ と近似する。

1.4 見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*

見かけのピンポテンシャル・エネルギー U_0^* は真のピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 とは異なる。(1.3) 式の U と j の関係を図 1.3 に示す。図 1.3 のように U_0^* は U_0 よりも小さい。したがって、磁化の緩和の実験から求められるピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 は実際の値より過小評価になっている。図 1.3 のように真のピンポテンシャルエネルギーは U_0 で与えられるが実際に $j = 0$ になるまでには多大な時間がかかるため磁化の緩和を $j = 0$ まで待つことができない。よって、現実には磁化の緩和測定が可能な範囲で測定した現実の電流密度を外挿に用いる。つまり、図 1.3 のように現実の電流密度のところから引いた U_0 の接線を $j = 0$ に外挿したときの切片が見掛けのピン・ポテンシャル U_0^* を与える。

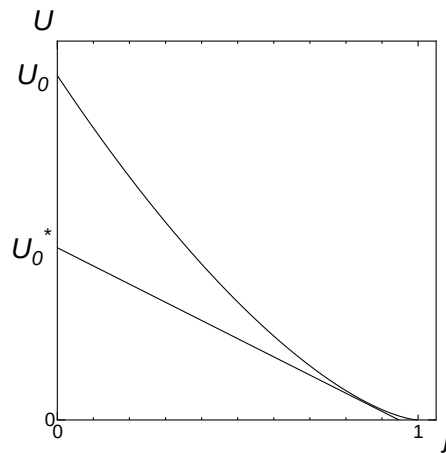


図 1.3 エネルギー・バリヤー U と規格化電流密度 j 。

磁化または超伝導電流密度の緩和は次のようにして導かれる。今、大きな超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2d$) に z 軸方向に磁界を加えた場合を考える。対称性より半分 ($0 \leq x \leq d$) のみを取り扱えばよい。増磁のとき電流は y 軸の正方向、クリープによる磁束バンドルの運動は x 軸の正方向である。平均の電流密度を J とすると、磁束密度は $B = \mu_0 (H_e - Jx)$ で与えられ、超伝導体表面での電界は Maxwell 方程式より、その平均値 $\langle B \rangle$ を用いて

$$E = \frac{\partial d \langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 d^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.6)$$

となる。これを (1.2) 式の左辺に代入し、 U および U' を J の関数として与えれば、超伝導電流の時間的緩和を導くことが出来る。ここでは仮想的な臨界状態に近く超伝導電流の緩和が小さい場合を考えているので、 $U \ll U'$ あり、(1.2) 式の第 2 項は無視できる。電流密度 J が臨界電流密度 J_{c0} の時、理想的な臨界状態 $U = 0$ であると考えられることから、 $U = U_0^* - sJ$ より $s = U_0^*/J_{c0}$ とでき

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.7)$$

を得る。これにより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0 d^2} \exp \left[-\frac{U_0^*}{k_B T} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad (1.8)$$

となる。この方程式を $t = 0$ で、 $J = J_{c0}$ という初期条件のもとで解くと

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log \left(\frac{2Ba_f\nu_0 U_0^* t}{\mu_0 d^2 k_B T J_{c0}} + 1 \right) \quad (1.9)$$

を得る。十分な時間の後には (1.9) 式の対数の中の 1 が無視できる。電流密度 J の対数緩和率は

$$-\frac{d}{d \log t} \left(\frac{J}{J_{c0}} \right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.10)$$

$$U_0^* = -k_B T \frac{d \log t}{d(J/J_{c0})} \quad (1.11)$$

で定義され、この U_0^* を見かけのピン・ポテンシャル・エネルギーという。

また、Welch¹⁾ の理論結果によれば、washboard ポテンシャルの場合 U_0 と U_0^* の間には

$$U_0^* = 1.65 (k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.12)$$

という関係がある。

1.4.1 ピン・ポテンシャル U_0

実験結果によれば、磁束線が臨界状態から、これまでの変位と反対側に変位したときのピン力密度の変化は図 1.4 のように $-J_c B$ から $J_c B$ へと変化する。すなわち、初期状態 ($u = 0$) からの変位量 u が小さい範囲では、ピン力密度は u とともにほぼ線形に変化し、現象は可逆である。このときの変化率 α_L を Labusch パラメータといい、ピンニングの強さを表している。磁束線の平均変位 u が大きくなるにつれて、局所的にはピン・ポテンシャルから飛び出す磁束線が現れ始め、現象は可逆から不可逆へと移行する。このときの距離 d_i は磁束線がピンの影響を線形に受ける距離、すなわち磁束線の運動が可逆であるピンからの距離であり相互作用距離と呼ばれる量である。これは平均化されたピン・ポテンシャルの半径を表している。さらに変位が大きくなるとピン力密度は $J_c B$ の値に漸近し、現象は完全に不可逆な臨界状態モデルで記述されるようになる。また図 1.4 において $\alpha_L d_i = J_c B$ の関係がある。ただし、ここで注意しなければならない事は、クリープの影響を受けない図 1.2 のポテンシャルを、実験結果である図 1.4 から求まるポテンシャルを用いて表す事はできないということである。そこで、こうした仮想的な場合でも図 1.4 のような関係が成り立つと仮定し $J_c \rightarrow J_{c0}$ とする。したがって、 $\alpha_L d_i = J_{c0} B$ という関係が導かれる。

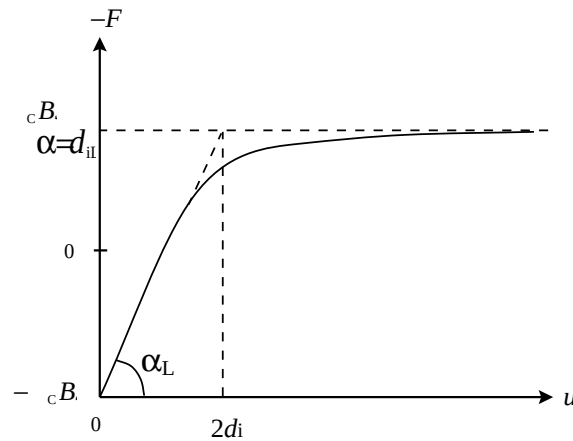


図 1.4 磁束線の変位に対するピン力密度の変化。

図 1.4 の力を変位 u で 0 から d_i まで積分することにより磁束線の単位体積当りの平均化したピン・ポテンシャル $\hat{U}_0$ と磁束バンドルの体積 V を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.13)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.14)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.15)$$

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。 α_L 、 d_i の間には、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.16)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.17)$$

を得る。(1.17) 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 1.5(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、

$$V = LR^2 \quad (1.18)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

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

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.20)$$

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ R は

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

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

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.22)$$

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、

$$R = ga_f \quad (1.23)$$

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³⁾。 g^2 は(1.21)式と(1.23)式から

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.24)$$

で与えられる。したがって、磁束バンドルの体積 V は(1.18)式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.25)$$

となる。

したがって(1.17)式、(1.25)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(1.17)式、(1.18)式より

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

となる。ここで(1.19)式、(1.23)式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.27)$$

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、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.28)$$

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1.5(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

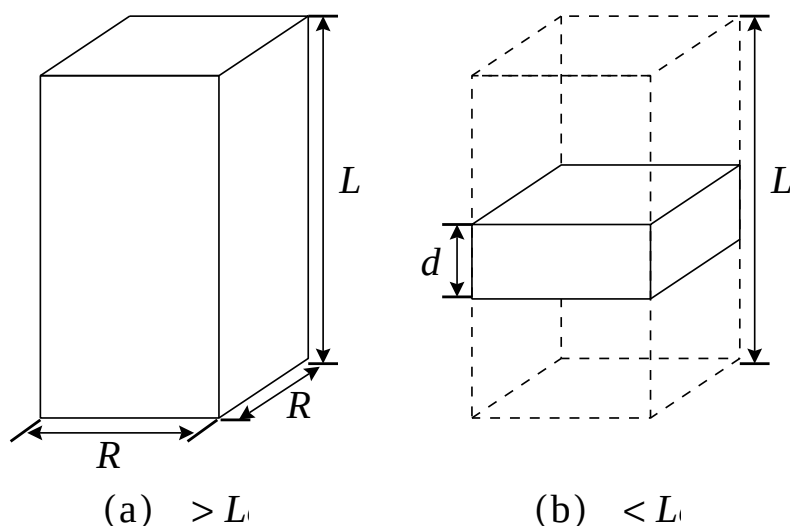


図 1.5 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図

$$V = dR^2 \quad (1.29)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_BJ_{c0}d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.30)$$

となる。

1.5 各種欠陥によるピンニング

1.5.1 RE (LRE) -123 超伝導体

希土類元素 (RE)、もしくは、希土類元素のなかでも Gd よりも軽い La、Nd、Sm、Eu、Gd の軽希土類元素 (LRE) と、バリウム (Ba)、銅 (Cu) が 1:2:3 の元素比で構成された酸化物材料のことである。特に LRE-123 系については臨界温度 T_c や、高温、高磁界での J_c 特性が優れており、液体窒素温度 (77.3 K) での高磁界下での応用が期待されている。

1.5.2 211(422) 相粒子

RE-123 系試料を生成する際に同時に発生する物質で、常伝導を示す。金属系超伝導体の場合の経験から強いピンとして作用することが期待され

ている。つまり、量子化磁束が 211 相と交わったとき、その分だけ超伝導領域において凝縮エネルギーが得をし、さらに運動エネルギーは増加がない。つまり結果として 211 相は凝縮エネルギー相互作用による引力的なピンとして作用する。また、こうした粒子による臨界電流密度は単位体積中の 211 相の有効表面積 S に比例することが導かれる。したがって、臨界電流密度の特性向上のためには 211 相の粒経を小さくして表面積を大きくする事が有効であると考えられる。実際に、重イオン照射によって数 nm サイズの円柱状欠陥を生成した場合、これらも同様な作用をし、大きな臨界電流密度の達成が確認されている。

1.5.3 低 T_c 相によるピンニング

周囲と超伝導パラメータが異なる領域は何らかのピンニング相互作用をする。一般には、周囲よりも臨界温度 T_c および上部臨界磁界 B_{c2} が低い領域がピンニング・センターとして注目されている。これらには、RE 元素が Ba サイトを置換した相 (置換相) や酸素欠損相などがある。

ここで、ピーク効果について説明する。通常、臨界電流密度は磁界の増加とともに単調に減少する。しかし、ある温度、磁界領域で臨界電流密度にピークをもつ場合があり、これをピーク効果と呼ぶ。Küpfer ら⁷⁾によると、ピーク効果が観測された試料に酸素を導入し、酸素欠損量を減らした場合、ピーク効果が消失する事が報告されている。これにより、低 T_c 相はピーク効果に大きく関与している事が分かっている。

ただし、これらの低 T_c 相のピンニングは、その周囲との間に近接効果が有るか無いか、つまり相の領域の大小が強く影響すると考えられている。近接効果とは、超伝導体と常伝導が接するとき、常伝導体の表面に超伝導電子が染み込んで弱い超伝導性を示すというものであり、これが起こると超伝導体の超伝導特性が下がってしまう。低 T_c 相が比較的大きい場合には、近接効果は境界の近くを除いて大部分で無視できる。低 T_c 相の臨界温度、臨界磁界をそれぞれ T_{sc} 、 B_{sc2} とする。

温度が T_{sc} 以下の場合では、 $B < B_{sc2}$ の磁界領域で低 T_c 相は弱い超伝導状態にある。したがって、磁束線は低 T_c 相にいるほうが凝縮エネルギーは得をし、逆に磁束線の常伝導核部でのオーダーパラメーターの変化による運動エネルギー

$$\frac{B_c^2}{2\mu_0} \xi^2 \frac{(\nabla|\psi|^2)^2}{|\psi|^2} \quad (1.31)$$

は長いコヒーレンス長 ξ のために損をするので相殺してしまい、あまり強いピンニングとはならない。(ただし、 ψ はゼロ磁界での平衡値で規格化されたオーダーパラメーターである。) $B > B_{sc2}$ の磁界領域では、低 T_c 相は常伝導状態になり、211 相粒子によるピンニング機構と同様に、凝縮エネルギー相互作用で強い引力的なピンニングとして作用する。 $T > T_{sc}$ の温度領域においても低 T_c 相が常伝導状態になり、同様に、強い引力的なピンニングとして作用する。これが磁界 (温度) 誘起型ピンニング機構であり、RE-123 超伝導体のピーク効果の起源を説明しうる。

一方、低 T_c 領域が比較的小さい場合、具体的には低 T_c 領域のサイズが低 T_c 相のコヒーレンス長 ξ の数倍程度以下である場合、領域内部に十分、超伝導電子がしみ込み、近接効果が起こると考えられる。

まず、温度が T_{sc} 以下の場合を考える。外部磁界が $B < B_{sc2}$ の場合、上述のように、元来その領域は超伝導であるのであまり強いピンとはならない。外部磁界が $B > B_{sc2}$ になると、低 T_c 相は常伝導に転移するはずであるが、近接効果により周囲から超伝導電子がしみ込み、弱い超伝導性を示すので、この場合も磁界誘起型ピンニング機構によるエネルギーの寄与はわずかに存在するがあまり強いピンとはならない。

次に T_{sc} 近傍について考える。 T_{sc} 近傍では低 T_c 相のコヒーレンス長が長くなる事により、磁束線の常伝導核部での運動エネルギーのために、 ψ の大きな空間変化を伴う量子化磁束が、低 T_c 相に侵入するとエネルギーが大幅に増加してしまう。これを避けるため、量子化磁束は低 T_c 相に近づく事を拒み、低 T_c 相は反発的なピンとして働く。しかし、高磁界になって磁束線の密度が増加すると、エネルギー増加する場所にもまた磁束線が存在しなければならなくなる。そうになると、低 T_c 相は反発的なピンとして働いているにも拘らずに、その内部を磁束線が動ける状態となり、低 T_c 相が持つピン力は下がってしまい、結果、超伝導体が壊れると考えられる。また、この様な運動エネルギー相互作用によるピンニング機構では、(1.31) 式は $\langle |\psi|^2 \rangle \propto (1 - B/B_{c2})$ と表せ、要素的ピン力が磁界の増加と共に単調に減少するので、単独ではピーク効果の原因とはなり得ない。

1.6 ピーク効果

以上のように、**RE-123** 超伝導体のピーク効果は置換相または酸素欠損相のような低 T_c 相によって起きることが知られている。

ピーク効果の機構として、磁界誘起型に引力的なピンニング機構以外にピンニングによる磁束線系の order-disorder 転移によって、磁束線系が無秩序になってピンニングに都合の良いように変形し、より強くピン止めされるという機構が考えられている。前者は1.5.3節で述べたようにそのピンニング機構のみでピーク効果を説明することができる。一方、後者は磁界誘起型以外のピンニング機構での要素的ピンニング力は磁界の増加とともに単調に減少することからこのような機構が考えられている。これより、低 T_c 相がどのようなピンニング機構であっても order-disorder 転移が関連すればピーク効果は起こると考えられる。

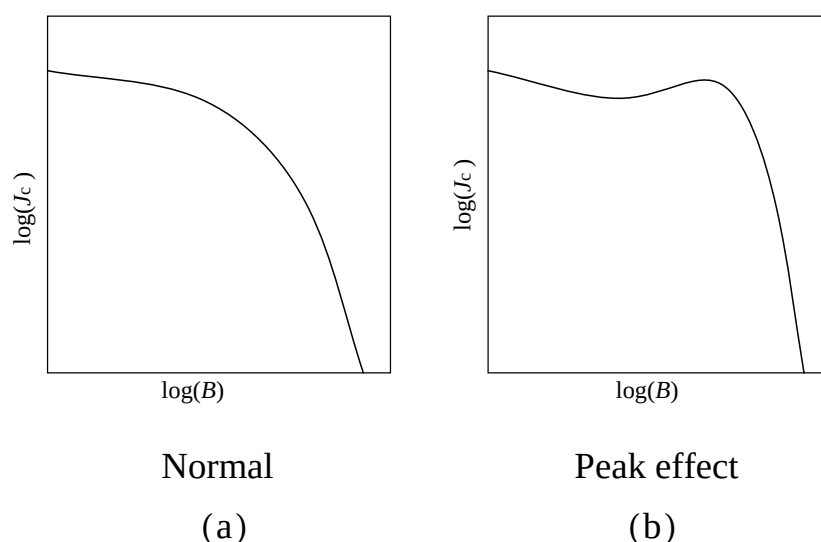


図 1.6 臨界電流密度の磁界依存性。(a) は単調に減少する通常現象。(b) はピーク効果があるときの現象。

1.7 Nd 系のピーク効果に関する研究

Mochida ら⁸⁾によれば Nd-123 超伝導バルクに Nd-422 相を添加すると低磁界および高磁界における臨界電流密度は増加するが、中磁界では減少してピーク効果がほとんどなくなってしまうという報告がなされている(図 1.7)。この結果は Nd-422 相が中磁界におけるピーク効果に寄与しないだけ

ではなく、低 T_c 相のピンニング特性を劣化させている事を示している。したがって、低 T_c 相のピンニングはNd-422 相のピンニング機構である凝縮エネルギー相互作用とは異なったもの、すなわち近接効果を伴った運動エネルギー相互作用であると予想される。実際に報告されている置換相などの低 T_c のサイズは数 10 nm のオーダーで、近接効果は十分起こり得ると考えられる。

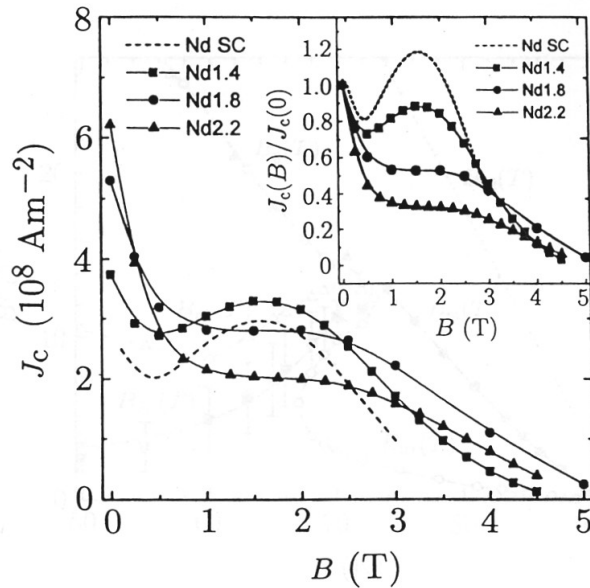


図 1.7 Nd-123 超伝導体に Nd-422 相の添加量を増加させたときの臨界電流密度の変化。破線は単結晶試料についての結果を示す。また挿入図は臨界電流密度をゼロ磁界の値で規格化したもの (Mochida ら⁸⁾ による)。

1.8 NEG-123

NEG-123 バルク超伝導体 ($\text{Nd}_{0.33}, \text{Eu}_{0.38}, \text{Gd}_{0.28}$) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は、高い臨界温度 ($T_c = \text{約 } 93 \text{ K}$)、および磁界の印加により臨界電流密度が増大する、いわゆるピーク効果を示すことで注目され、強い磁束捕捉力をもつバルク材料の開発が活発に行われている。この背景には、超電導工学研究所による OCMG 法 (酸素分圧制御溶融法) の開発がある。OCMG 法は、Oxygen-Controlled-Melt-Grows 法の略で、低酸素分圧下 (空気よりも酸素濃度の低い雰囲気) で RE-Ba-Cu-O 超伝導体を溶融凝固させるプロセスであり、高性能な RE-Ba-Cu-O 超伝導体の作製が可能となった。しかし、試料を育成

した段階では、超伝導性は小さい。そのため、酸素アニール処理が必要である。酸素アニールとは、長時間(例えば1000時間)、ある一定の酸素濃度の雰囲気中で600°C～350°Cの温度を保つ処理である。一般に、酸化物超伝導体において酸素アニールすることによって、REサイトとBaサイトの置換を抑制し、高い超伝導性(T_c の向上)を得ることができる。

1.9 NEG-123 バルク超伝導体のピーク効果について

1.9.1 積層欠陥

実験的に1.7節で述べたことと同様のことがNEG-123にも言える。すなわち、211相がピークを上げる直接的な要因にはなっていないということである。ここで、211相を付加したNEG-123バルク体をよく調べると、211相の周辺に層状の欠陥があることが判明した。これを積層欠陥といい、本来、超伝導層は規則的に並んでいるはずであるのに、不純物や欠陥が原因(ここでは、211相)でその規則性が崩れてしまい、層状の欠陥となったものである。これが、強いピンとして働きピークを上げる要因になっているのではないかという仮説がある。また、この積層欠陥と隣り合う超伝導層との近接効果により、超伝導特性が下がるといった現象も確認されている。

1.9.2 RE-rich 相

RE-123系の超伝導体には原子半径の大きいRE原子が、Baサイトと置換しやすいという性質を持つ。これにより、低い T_c を持つRE-rich相を作ってしまう。NEG-123バルク体も例外ではなく、rich相を持つ。また、Muralidhar 等⁵⁾によるとNEG-123超伝導体は211相の変化に伴い、化学組成を変化させる性質を持つとされている。これは、NEG-123超伝導体を生成する際、211相を添加するときに分散されたRE-rich相が磁場誘起型のピンニングをとなるために起こるのではないかと推論され、このことこそが、ピーク磁界における臨界電流密度 J_{cp} と不可逆磁界 B_i に影響しているのではないかとされているが、未だはっきりとはしていない。

1.10 本研究の目的

これまでに述べてきたように、NEG-123超伝導体は T_c が高く、また高い不可逆磁界を持つことが知られており、様々な応用が期待される材料である。しかし、1.9節で述べたように、ピーク効果の原因等、未だ不明な点

もある、よって本研究では、NEG-123 バルク超伝導体のヒステリシス測定を行い、臨界電流密度、不可逆磁界などを評価し、ピーク効果に關与する磁束ピンニング機構について考察し、その原因はといったい何であるのかを考え、高磁界における J_c の向上、あるいは不可逆磁界の向上といった特性改善のために必要なことを考える。

第 2 章 実験

2.1 試料

本実験で用いた試料は NEG-123 バルク体に EG(Eu+Gd)-211 相と NEG-211 相をそれぞれ 3、5、7、10mol%、3、7、10mol% ずつ付加したバルク体である。 c 軸は試料の広い面に垂直に配向している。試料の諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料の諸元

Name	Thickness	Length	width	T_c
NEG-123+EG-211(3)mol%	0.47 mm	1.73 mm	1.98 mm	92.9 K
NEG-123+EG-211(5)mol%	0.51 mm	2.14 mm	2.17 mm	93.3 K
NEG-123+EG-211(7)mol%	0.36 mm	2.08 mm	1.88 mm	92.6 K
NEG-123+EG-211(10)mol%	0.55 mm	1.89 mm	2.17 mm	93.2 K
NEG-123+NEG-211(3)mol%	0.43 mm	1.73 mm	1.75 mm	92.5 K
NEG-123+NEG-211(7)mol%	0.16 mm	1.92 mm	2.18 mm	93.3 K
NEG-123+NEG-211(10)mol%	0.39 mm	1.38 mm	1.47 mm	93.2 K

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) の MPMS システム (Magnetic Property Measurement System) 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。

2.3 SQUID について

SQUID を用いた MPMS システムで使用する通常の測定過程では、試料移動装置を用いて検出コイルより下の移動の下限の位置に試料を置き、コイル中で引き上げるときの SQUID 検出器の出力を測定する。初期の位置では SQUID が試料の磁気モーメントを検出しないように試料が検出コイルより十分下になくてはならない。次に上方向にある距離だけ連続的に移動させ SQUID 検出器からの電圧を読み取る事によって測定される。SQUID 電圧が、多数の点で読み取られるなら、SQUID 電圧を試料位置に対してプロットする事ができる。そのような一組のデータが一回の走査に相当する。

曲線の形は MPMS システムで使用する検出コイルの幾何学的配置に関係する。コイルは二次微分配置で巻かれ、上部及び下部の一回巻きは二回巻きのセンターコイルに対して逆に巻かれている。この配置は近くの磁氣的な雑音源からの干渉を除去せ、SQUID 検出ループの周囲に超伝導シールドを使用しないでもシステムを機能的にする。

2.4 臨界電流密度 J_c の導出

ある一定温度で試料の広い面に垂直に外部磁界を最初に -7 T を印加し、 0 T から 7 T まで増磁する。そして、 7 T から 0 T まで減磁して、直流磁化を測定することにより、ヒステリシス曲線を得る。ある磁界におけるヒステリシスの幅 $\Delta M[\text{emu}]$ が臨界電流密度に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性 (J_c - B) が求まる。

ここで長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、広い面に垂直な方向を z 軸とする。4 方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると電流は試料の端から一定の距離のところを流れるので、電流のパターンは図 2.1 のようになる。この微小幅 dx に流れる微小電流を dI_c とする。この線素の z 軸方向のサイズを dz とすると $dI_c = J_c dx dz$ である。さらに幅 dx の帯に囲まれた領域の面積を S とすると、 S は x のみの関数で表され

$$\begin{aligned}
S &= 4x \left(x + \frac{l-w}{2} \right) \\
&= 4x^2 + 2x(l-w)
\end{aligned} \tag{2.1}$$

となる。

また、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = SdI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned}
m &= \int dm \\
&= \int \int S(x) J_c dx dz \\
&= \int dS(x) J_c dx
\end{aligned} \tag{2.2}$$

となり、磁界の方向の試料の厚みを d として、これを解くと

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \tag{2.3}$$

となる。

図 2.2(b) の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。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 Δm は、式 (2.3) より、

$$\Delta m = \frac{J_c w^2}{6} (3l - w) d \tag{2.4}$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{6l} (3l - w) \tag{2.5}$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \tag{2.6}$$

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。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \tag{2.7}$$

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、不可逆磁界 B_i は便宜的に $J_c = 1.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となる磁界で決定する。

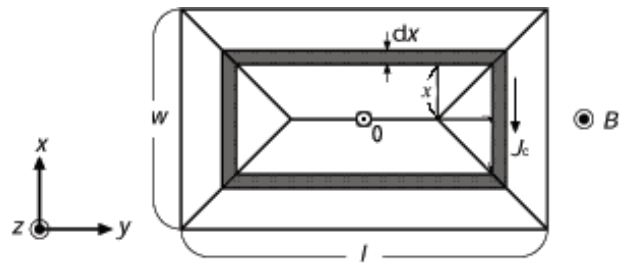


図 2.1 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域。

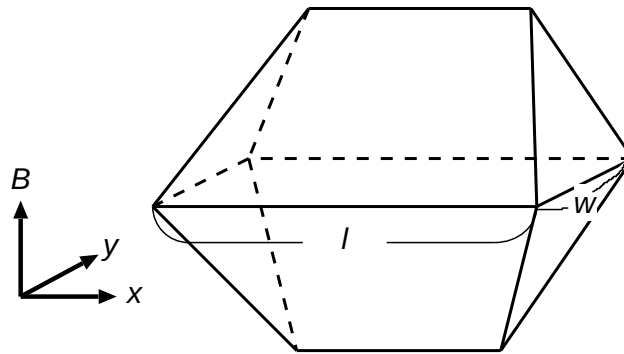


図 2.2 4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。

第 3 章 実験結果

3.1 実験結果

3.1.1 磁化のヒステリシス曲線の測定による結果

図 3.1-3.4は 77.3K と 80K における試料別の磁化ヒステリシス曲線である。また、試料の中でも経験的に最も高い不可逆磁界を示すと思われる NEG-211 の 7mol% 付加と、その比較対象として EG-211 の 7mol% 付加の 77.3K-90K の温度範囲で磁化のヒステリシス曲線を図 3.5、3.6に示し、その結果より得られたピーク磁界、ディップ磁界、不可逆磁界を表したのが図 3.7、3.8。図 3.9は図 3.2、3.4から得られた 80K における 211 相添加量によるピーク磁界における臨界電流密度 J_{cp} と不可逆磁界 B_i の変化を示している。ディップ磁界とピーク磁界をそれぞれ B_d 、 B_p と表す。

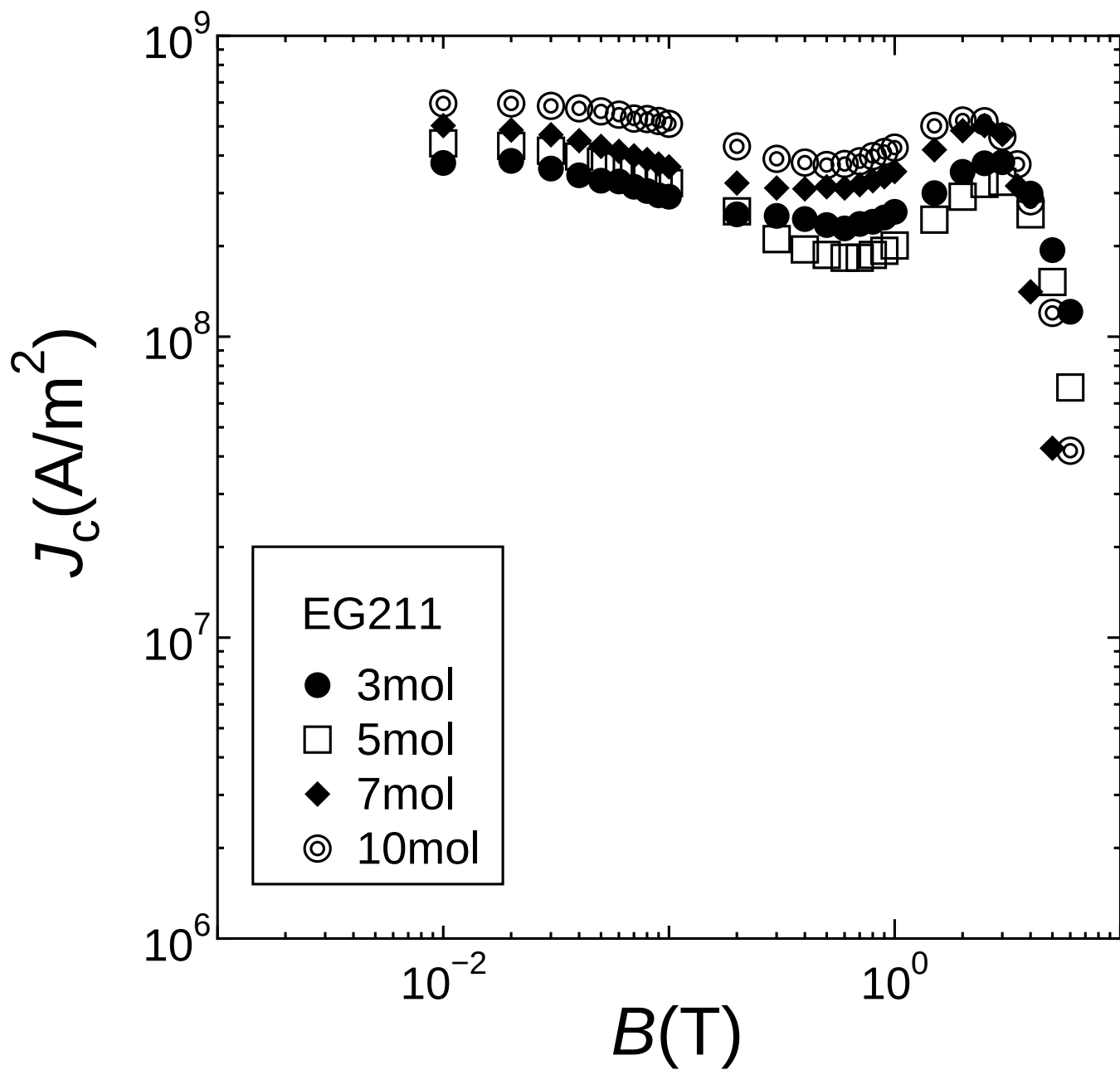


図 3.1 EG-211 付加、77.3K のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

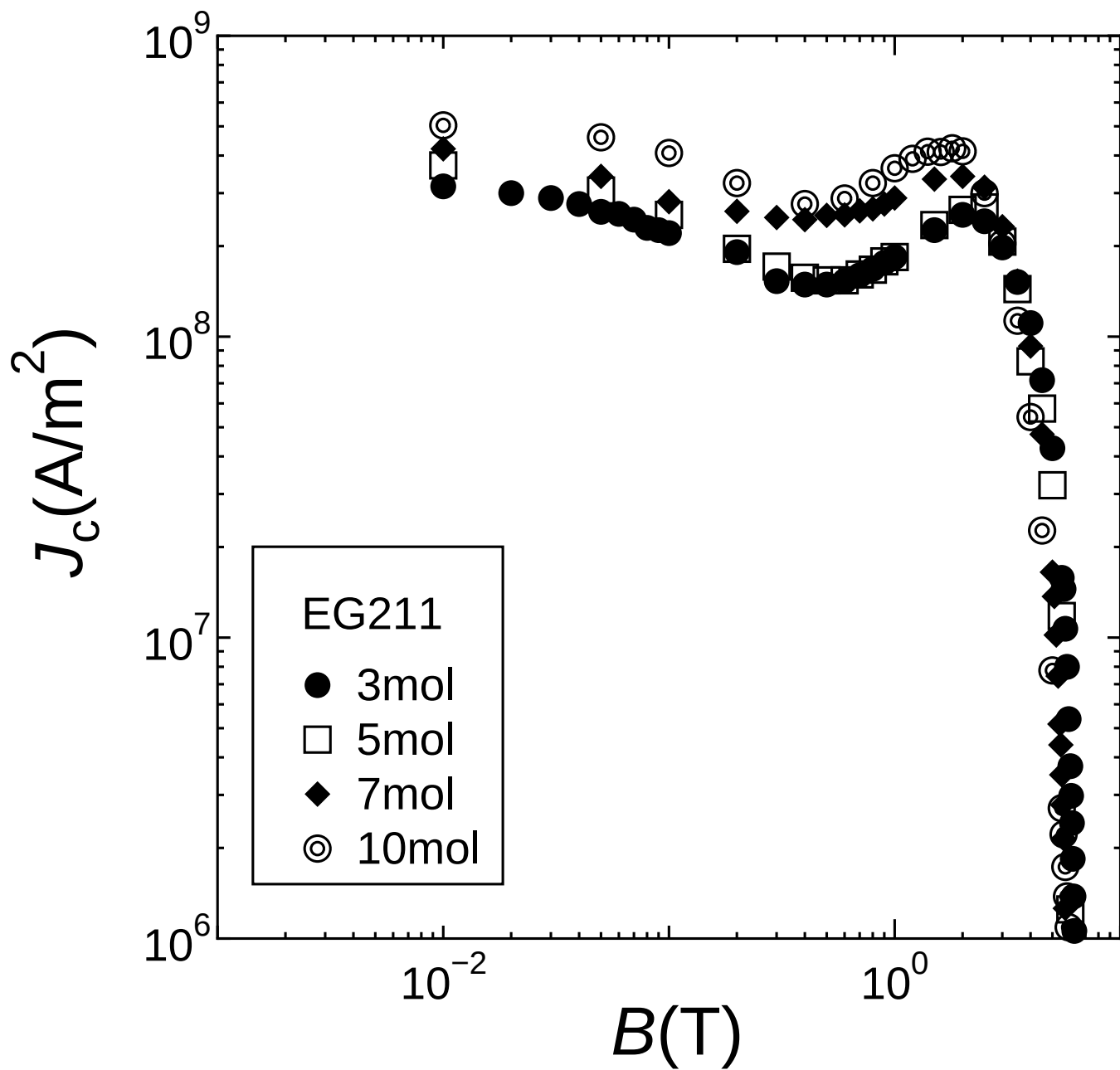


図 3.2 EG-211 付加、80K のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

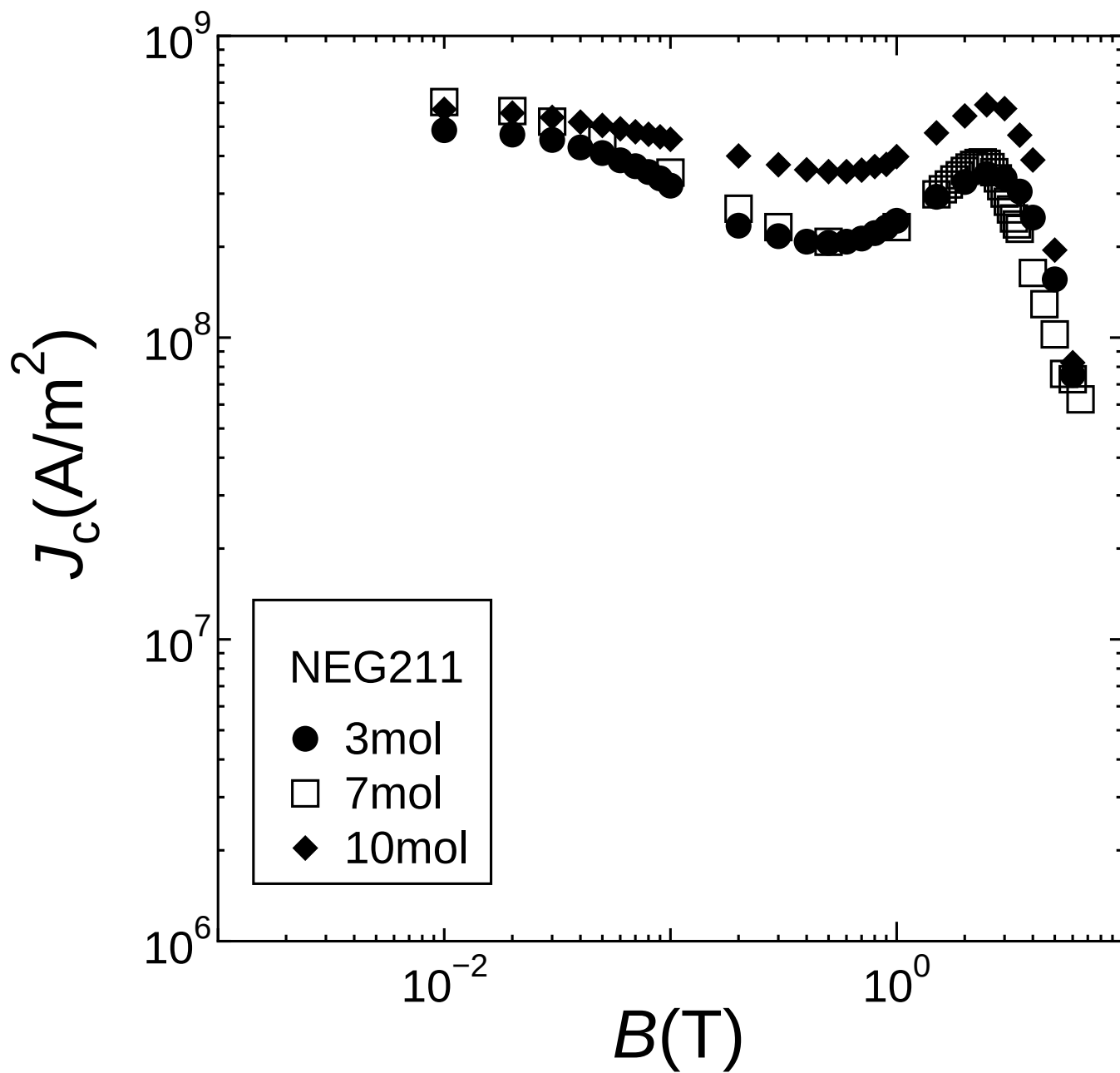


図 3.3 NEG-211 付加、77.3K のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

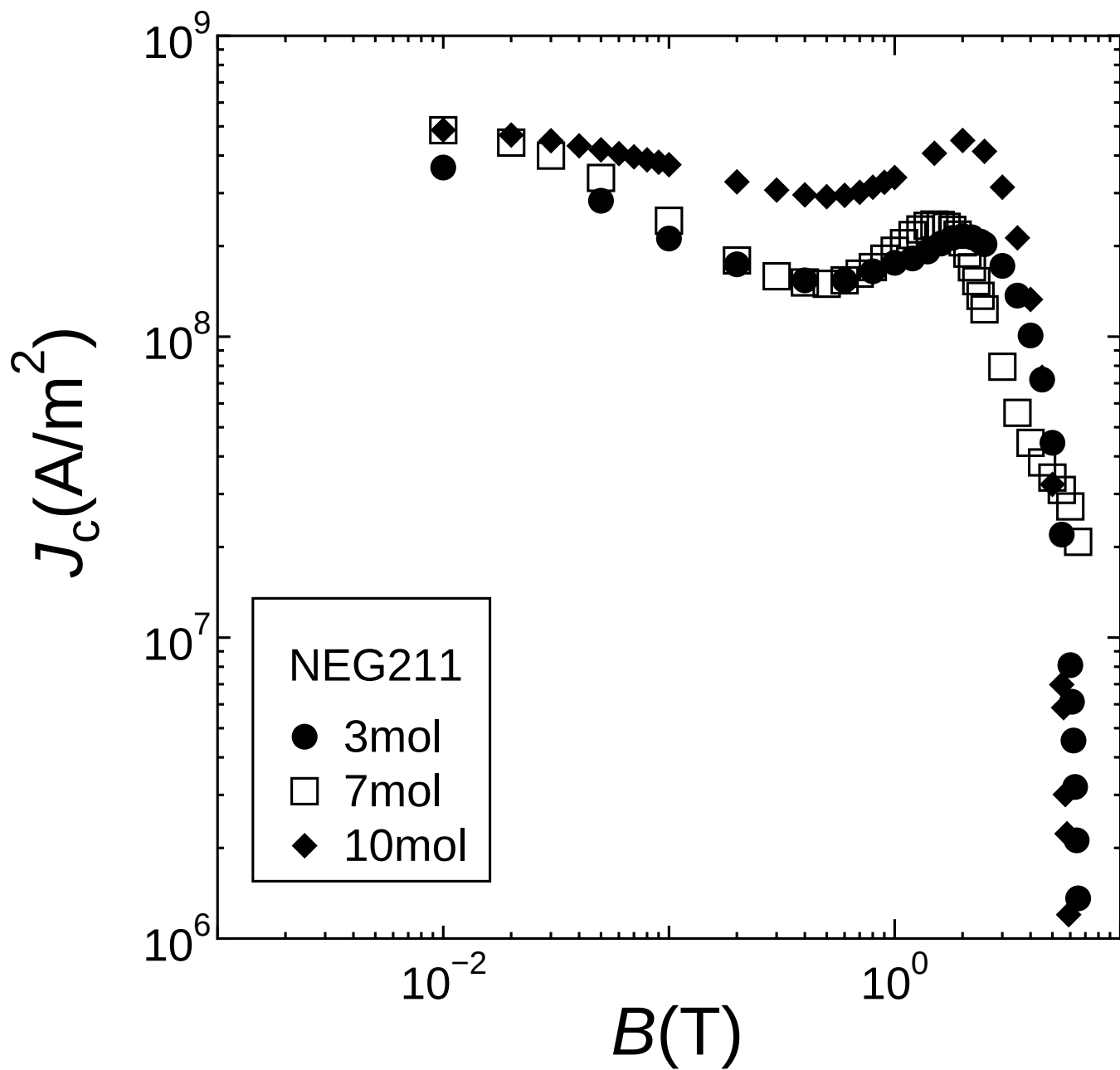


図 3.4 NEG-211 付加、80K のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

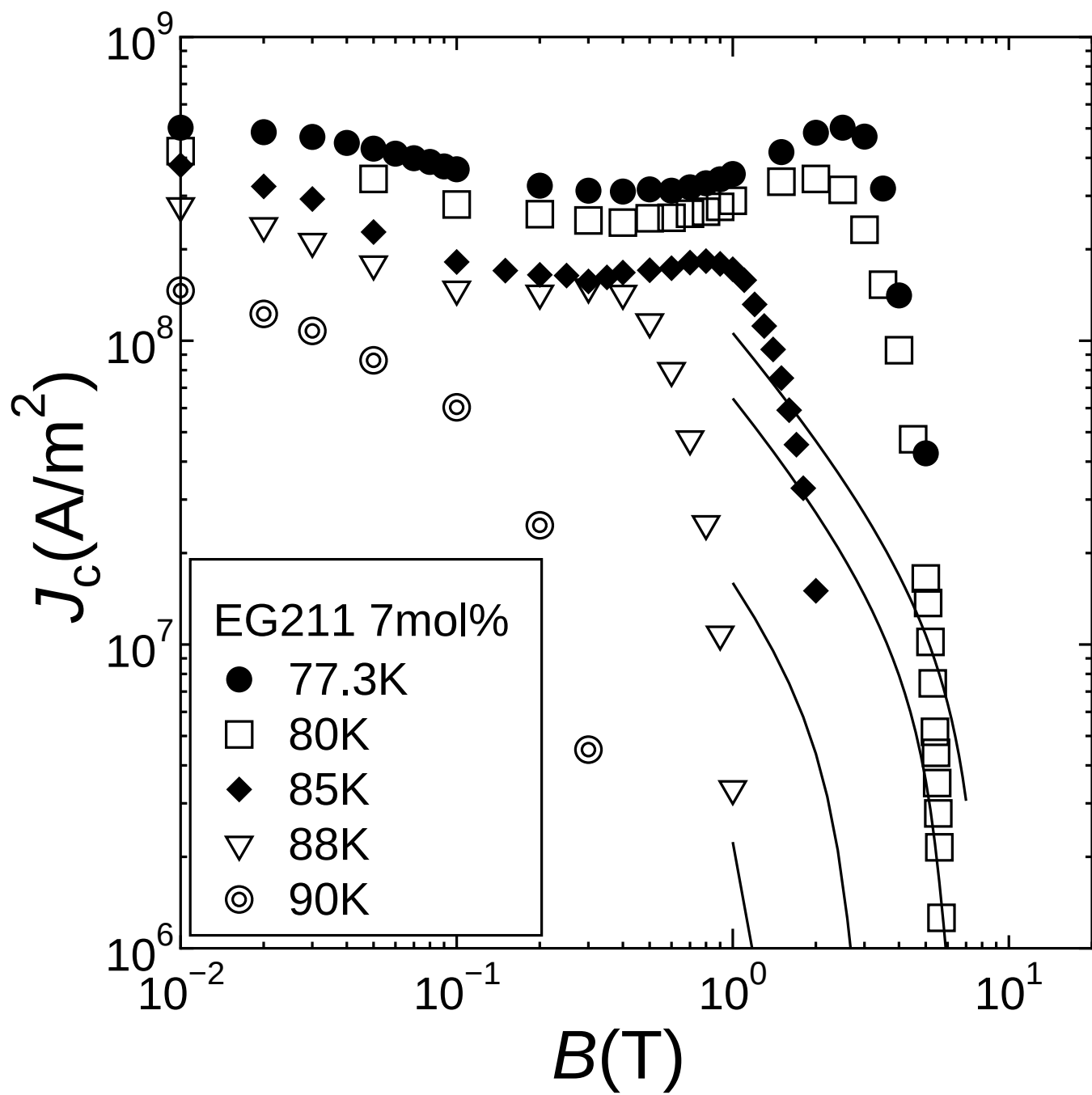


図 3.5 EG-2117mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

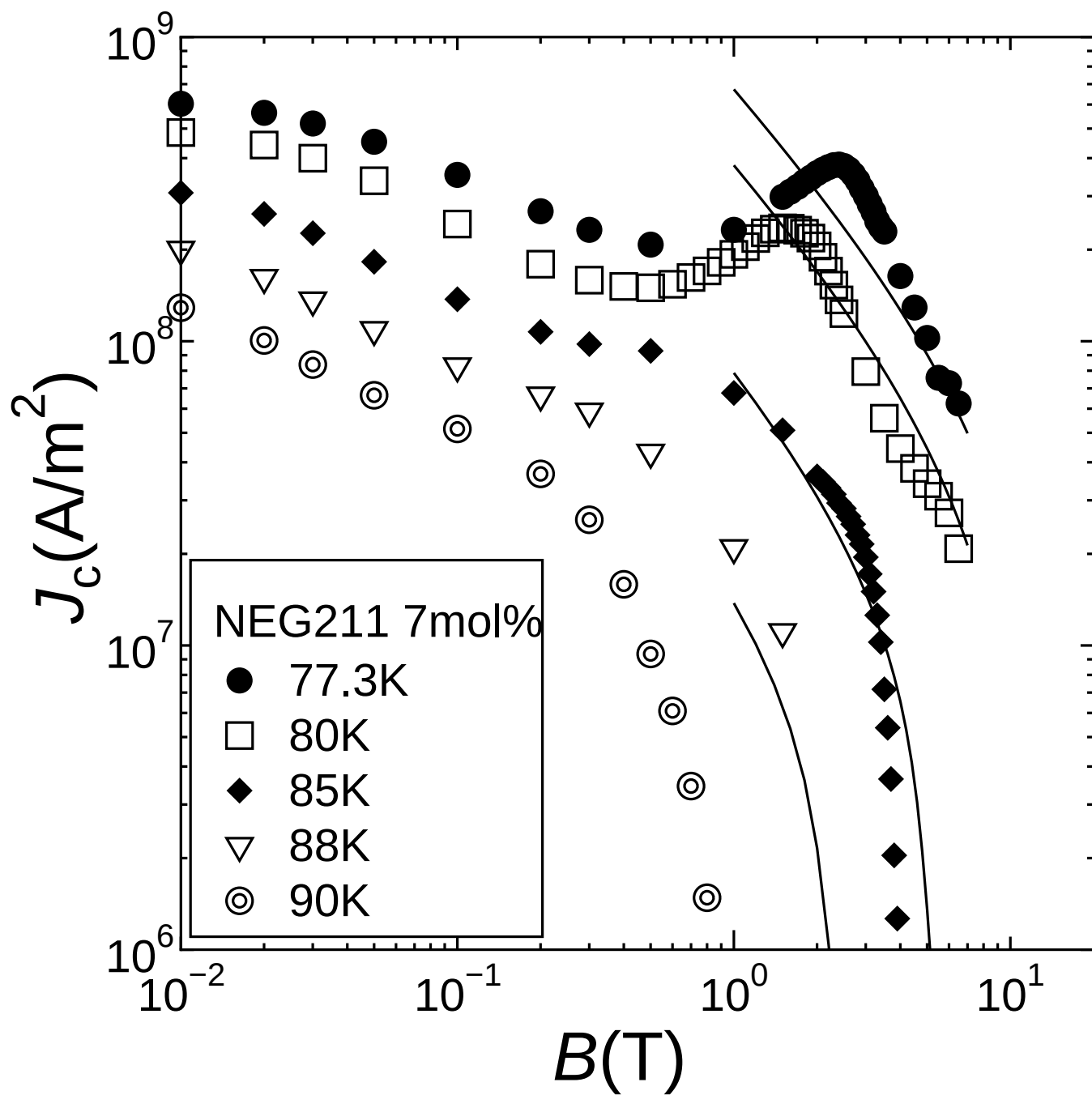


図 3.6 NEG-211 の 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた J_c - B 特性。

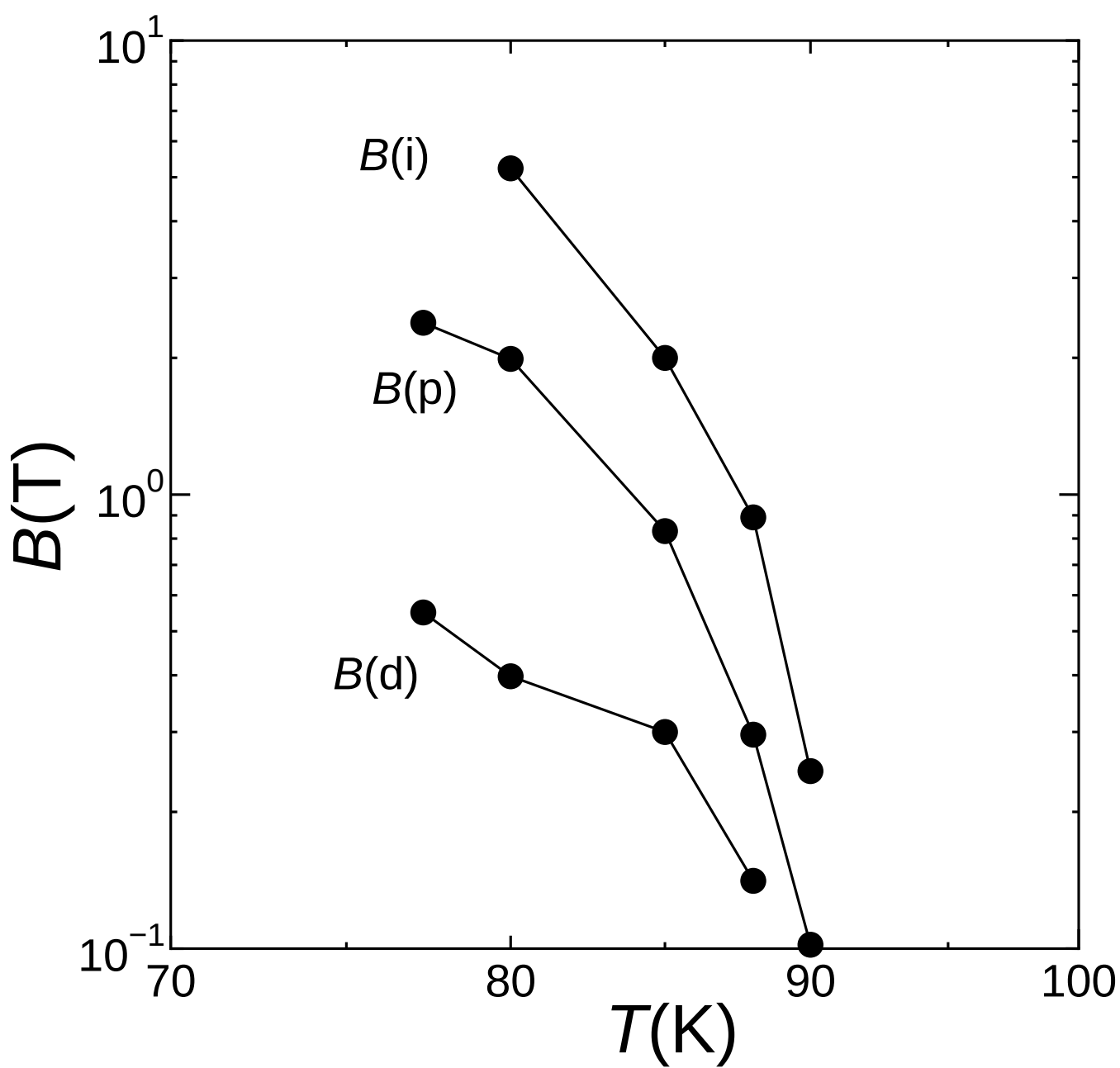


図 3.7 EG-211 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた各磁界の温度依存性。

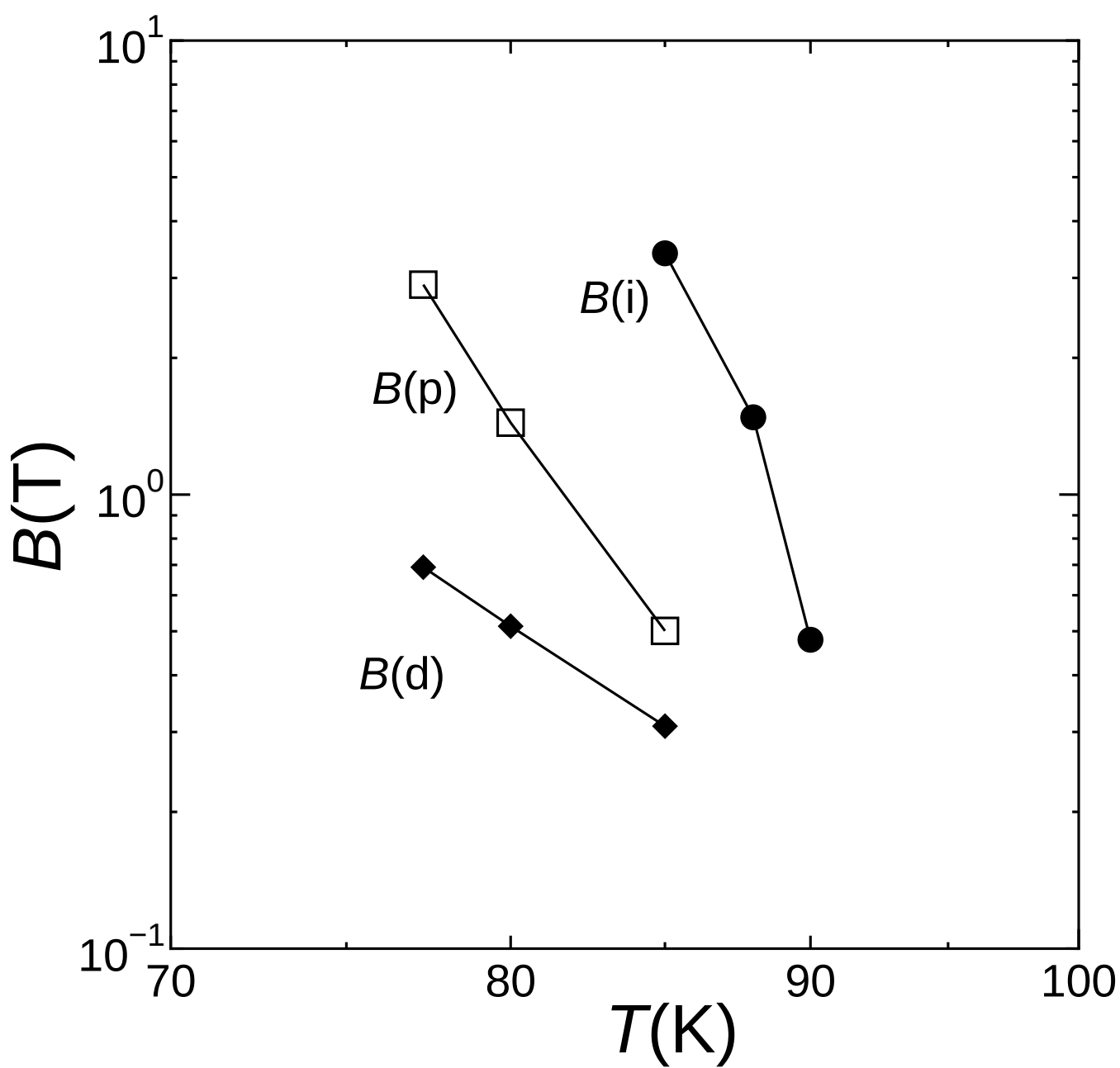


図 3.8 NEG-211 7mol% 付加のヒステリシス曲線の測定から得られた各磁界の温度依存性。

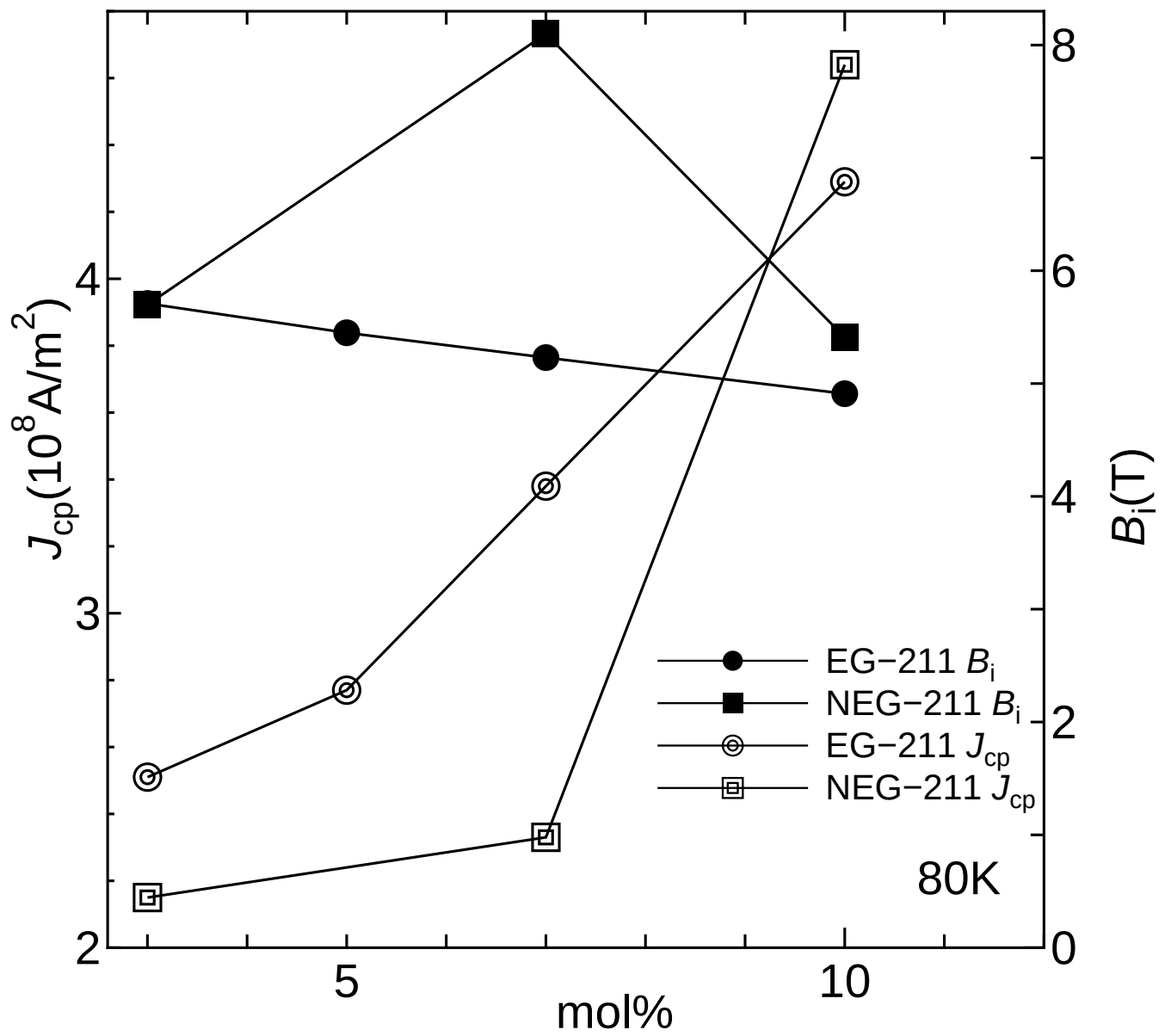


図 3.9 211 相の添加量による J_{cp} と B_i の変化 80 K。

ここで、実験結果の図 3.1-3.9 から各磁界において以下のことが読みとれる。

(1) 低磁界領域

211 相の添加量に応じて臨界電流密度が向上していることが読み取れる。これは、低磁界では超伝導体内の磁束線の密度が小さいため、磁束線は存在する位置を比較的自由に選ぶことが出来るため、211 相によるピンと低 T_c 相によるピンがそれぞれ働いていることから起こっていると考えられる。よって、低磁界領域においては211 相の添加量に応じて、不可逆磁界は上昇すると考えられる。

(2) 中磁界領域

全てのデータで、臨界電流密度の上昇 (J_{cp}) が確認された。これは添加した211 相粒子がそのままピンニングとして作用していないことを意味する。なぜなら、211 相粒子がもし、そういったピンであるならばピーク効果は生じず、また、211 相粒子の添加と共に B_i は増加するからである。

(3) 高磁界領域

図 3.9 からわかるように80K においてはNEG-211 の7mol% 添加を除くと、全てのデータにおいて211 相の添加量の増加に伴い、 B_i は減少、 J_{cp} は増加するという結果が示された。

以上が、結果から読み取れた事実である。また、NEG-211 の7mol% 添加については、 J_{cp} と B_i の関係が他の試料と大きく異なる。これについては、本来、NEG-123 バルク超伝導体内部で、均一に分散しているはずの211 相粒子が、例えば、ある一カ所に集中してしまったというように、211 相粒子をうまく分散させることが出来なかったため起こった。つまり、試料自体に問題があったのではないかと考えられる。

3.1.2 Nd-123、Y-123 系超伝導体との比較

Nd-123、Y-123 系超伝導体のピーク機構は1.5.3節で言われている様に、低 T_c 相が大きく関わっている。これらの試料では、 J_{cp} と B_i が逆の相関関係にあり、その点はNEG-123 と同様であるが、図 1.7 より211 相粒子の添加量を増やしたときに J_{cp} は減少し、 B_i は増加することから、Nd-123、Y-123 系超伝導体の J_{cp} と B_i の関係は、今回の結果とは正反対であると言える。ということは、NEG-123 バルク超伝導体のピークに働くピンは、Nd-123、

Y-123 系超伝導体のものとは違うという結論に至る。

3.1.3 NEG-123 超伝導体のピークに働くピンニング機構について

これまでの結果をふまえて、NEG-123 超伝導体のピークに働くピンニング機構について考察する。

- (1) 3.1.1 節で、NEG-123 超伝導体に働く主なピンとして、低 T_c 相のピンニングと 211 相の引力的なピンニングの 2 つを挙げたが、これら 2 つの要素的ピン力は磁界の増加と共に単調減少するため、これらが、disorder 転移とは無関係で、かつ単独でピーク効果の原因とはなり得ない。しかも今回、添加量を変化させたのは 211 相だけであるため、当初から存在する低 T_c 相は関係が無い。
- (2) 211 相を増やして関与するピンが増えたにもかかわらず、 B_i や高磁界の J_{cp} が減少したということは、これらのピンが近接効果を伴うものであることを意味する。即ち、それらのピンは低 T_c 相と同じ性質を持ち、そういったピンを増やしたために、全体の超伝導特性が劣化して B_i が減少したと考えられる。そして、そのピンは 211 相の添加により生じた欠陥でなければならないことから、211 相の表面付近に生成される積層欠陥であると考えられる。また、積層欠陥のピンニング機構は近接効果を伴う運動エネルギー相互作用であると考えられる。

一方、211 相の添加によって増大するピーク効果もまた、この積層欠陥によるものであると結論される。それは、前述したように 211 相そのものはピーク効果をもたらす得ないからである。ただし、積層欠陥のピンニングそのものでも、ピーク効果をもたらす得ないため、ピーク効果は、磁束線の軟化による disorder 転移によってもたらされると結論される。また、転移に関与するピンが積層欠陥であるとしたとき、積層欠陥のサイズは十分小さいため、わずかな磁束線の変位でピンニング効率が大きく変化するので、実際に転移は起こりうると推測される。

以上より、NEG-123 バルク超伝導体のピーク効果は、211 相の添加により生じた積層欠陥が引き起こすピンニング誘起型の disorder 転移であると結論される。

また、図 3.5、3.6の解析で用いたパラメータは以下の通りである。

表 3.1 図 3.5、3.6 の解析データ。

<i>Name</i>	A_m	m	γ	g^2	σ^2
EG-211 7mol%	1.00×10^{11}	0.1	0.1	5.51	4.6
NEG-211 7mol%	8.57×10^{11}	0.1	0.1	5.04	4.6

解析結果からは、試料のサイズや T_c が多少違うとはいえ、 A_m にこれだけ大きな差がついたのは、試料内の211相によるものだというしかない。この、結果により、やはりNEG-211相7mol%添加の試料には問題があると考えられる。

第 4 章 まとめ

ここでは NEG-123 バルク超伝導体のピンニング特性の中で、ピーク効果及び、不可逆磁界に着目し、その機構について考察してきた。その結果、以下の結論に達した。

1) まとめ

NEG-123 バルク超伝導体のピーク効果は、Nd-123 等で従来言われているような RE-rich 相によるものではなく、211 相の添加により引き起こる積層欠陥であると考えられる。このように考えた根拠としては以下のようなものが挙げられる。

- 211 相の要素的ピン力は磁界の増加と共に減少するため、単独ではピーク効果の原因になり得ない。また、disorder 転移をもたらすにはピンのサイズが大きすぎる。さらに、添加により不可逆磁界が減少することは説明出来ない。
- もし、磁界 (温度) 誘起型ピンニング機構であるならば、ピーク磁界近傍で関与するピンが常伝導になることになる。こうなると、ピンがそれより高い不可逆磁界の減少に影響を及ぼしていることが説明出来ない。
- Nd-123、Y-123 系超伝導体の J_{cp} と B_i の関係とは、結果が正反対であるため、NEG-123 バルク超伝導体のピークに働くピンは、Nd-123、Y-123 系超伝導体のものとは違うと考えられる。

2) 結論

以上より、NEG-123 バルク超伝導体におけるピンニング機構として

- ピーク効果は、211 相の周囲に生じる積層欠陥によるピンニング誘起型の disorder 転移によりもたらされる。
- 211 相の添加による不可逆磁界の低下は、211 相の表面付近に生成される積層欠陥による近接効果によりもたらされる。

との結論が得られる。

3) 応用にむけて

実験結果により、211 相の添加は中磁界において積層欠陥の生成により、ピーク効果をもたらす反面、 B_i を低下させる要因となる。よって、目的に応じた磁界下での応用に対して、添加量の最適化を検討する必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり多大な御指導・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。また、実験、解析等で色々と助言や指導をして頂いた、Hasan 氏に深く御礼申し上げます。そして実験に用いた NEG-123 バルク体試料を提供して頂いた超伝導工学研究所 (ISTEC) 様に感謝致します。最後に、本研究を行うにあたって、色々と支援を頂いた松下研究室および小田部研究室の方々に対し、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Welch DO:IEEE Trans.Magn .**27** (1991) 1133.
- 2) Otabe E. S. and Masaru Kiuchi: CHAPTER VI FLUX CREEP-FLOW MODEL
- 3) T. Matsushita: Physica C **217** (1993) 461
- 4) 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象. (1994) p.285
- 5) Muralidhar M, Sakai N, Chikumoto N, Jirsa M, Machi T, Nishiyama M, Wu Y and Murakami M: 2003 *Phys. Rev. Lett.* **89** 237001
- 6) Muralidhar M, Jirsa M, Sakai N, Wu Y and Murakami M: 2003 *J. Mater. Res.* **18** 1073
- 7) Küpfer H, Wolf Th, Lessing C, Zhukov A.A., Lancon X, Meier-Hilmer R, Shauer W and Wühl .H: Phys. Rev. B **58** (1998) 2886.
- 8) T.Mochida, N.Chikumoto, T. Higuchi and M.Murakami: Adv. Supercond. X (Springer, Tokyo, 1998) p.489.
- 9) Muralidhar M and Murakami M: 2001 *Physica C* **363** 19