

Bi-2212 単結晶の臨界電流密度特性と凝縮 エネルギー密度

原口輝久

2006年2月14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	要素的ピン力の加算理論	3
1.4	磁束クリーブ	5
1.4.1	磁束クリーブ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
第 2 章	実験	15
2.1	試料	15
2.1.1	FZ 法	15
2.1.2	フラックス法	17
2.1.3	タンデム加速器	18
2.2	実験方法	19
2.2.1	磁化測定	19
2.2.2	異方性パラメータ測定	20
第 3 章	実験結果および検討	21
3.1	実験結果	21
3.1.1	臨界電流密度の磁界依存性	21
3.1.2	ピーク磁界の温度依存性	29
3.1.3	不可逆磁界の温度依存性	31
3.1.4	照射したイオン種による臨界電流密度の違い	35

3.1.5	臨界電流密度の温度依存性	36
3.1.6	凝縮エネルギー密度	39
3.1.7	熱力学的臨界磁界の温度依存性	42
第4章	結論と今後の課題	46
4.1	結論	46
4.1.1	異方性及びイオン種の影響	46
4.1.2	定比組成試料の結果	47
4.2	今後の課題	47
参考文献		49

表目次

2.1 試料の諸元 (1)	16
2.2 試料の諸元 (2)	16

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。	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	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。	12
1.6	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。 b はブロック層の厚さ。	13
2.1	FZ 法で単結晶が生成される様子。	17
2.2	フラックス法の原理。	18
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。	19
3.1	$T/T_c = 0.25$ における I イオン照射前後の臨界電流密度特性。	21
3.2	$T/T_c = 0.25$ における Ni イオン照射前後の臨界電流密度特性。	22
3.3	照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S1 の臨界電流密度特性。	23
3.4	照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S2 の臨界電流密度特性。	24
3.5	照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S1 と試料 C の 20K、30K、40K における臨界電流密度特性。	26
3.6	照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S2 と試料 D の 20K、30K、40K における臨界電流密度特性。	27
3.7	$T/T_c = 0.25$ における試料 S1 と試料 C の照射前後の臨界電流密度特性。	28
3.8	$T/T_c = 0.25$ における試料 S2 と試料 D の照射前後の臨界電流密度特性。	29
3.9	ピーク磁界の温度依存性。	30
3.10	試料 S1 と試料 S2 のピーク磁界の温度依存性。	30

3.11 I イオン照射前後の不可逆磁界の温度依存性。	31
3.12 Ni イオン照射前後の不可逆磁界の温度依存性。	32
3.13 照射前の試料 S1 と試料 C の不可逆磁界の温度依存性。	33
3.14 照射前の試料 S2 と試料 D の不可逆磁界の温度依存性。	33
3.15 照射後の試料 S1 と試料 C の不可逆磁界の温度依存性。	34
3.16 照射後の試料 S2 と試料 D の不可逆磁界の温度依存性。	34
3.17 10 K、0.01 T における臨界電流密度のイオン種による違い。	35
3.18 柱状欠陥のサイズの違いを補正した 5 K における臨界電流密度特性。	36
3.19 照射前の試料 S1 と試料 C の臨界電流密度の温度依存性。	37
3.20 照射前の試料 S2 と試料 D の臨界電流密度の温度依存性。	37
3.21 照射後の試料 S1 と試料 C の臨界電流密度の温度依存性。	38
3.22 照射後の試料 S2 と試料 D の臨界電流密度の温度依存性。	38
3.23 凝縮エネルギー密度の温度依存性。	39
3.24 高温 (a) 及び低温 (b) における凝縮エネルギー密度の異方性パラメータ依存性。	40
3.25 試料 S1 と試料 S2 の凝縮エネルギー密度の温度依存性。	41
3.26 低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。	42
3.27 高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。	43
3.28 T_c^* の異方性パラメータ依存性。	44
3.29 試料 S1 と試料 S2 の低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。	44
3.30 試料 S1 と試料 S2 の高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。	45
3.31 試料 S1 と試料 S2 の T_c^* の異方性パラメータ依存性。	45

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1911年オランダのカメリン・オネス (Kamerlingh Onnes) が極低温での水銀の超伝導を発見以来、様々な超伝導体が発見されてきた。当初は金属や合金の超伝導体が開発され、超伝導の発現機構に関する研究が進められてきた。1957年に超伝導発現機構を説明するBCS理論が登場し、超伝導体は超伝導状態から常伝導状態へと移行する温度、すなわち臨界温度は30 Kを越えないであろうと考えられていた。ところが、1986年、酸化物系物質 (La-Ba-Cu-O) で30 K級超伝導の可能性がベドノルツ (Johannes G. Bednorz) とミュラー (Karl Alex Müller) によって示された。

その後、液体窒素の沸点 (77.3 K) を大きく越えた臨界温度を持つ Y-Ba-Cu-O や Bi-Sr-Ca-Cu-O などの酸化物超伝導体が発見され、高温超伝導に大きな期待が寄せられることとなった。Y系、Bi系以外の酸化物高温超伝導体の代表的なものとしては 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。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。個々のピンについての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

ピンとして働く代表的なものとしては超伝導体内に元来含まれる酸素欠損、結晶界面などが挙げられる。この他には重イオン照射などを行なうことにより人為的に導入される柱状欠陥などもある。これらのピンの多くはほぼ常伝導に近い状態である。常伝導状態と超伝導状態の単位堆積当りの自由エネルギーの差を凝縮エネルギー密度というが、磁束線はその中心に半径がコヒーレンス長 ξ 程度の常伝導核を持っており、周囲の超伝導領域よりも自由エネルギーが凝縮エネルギー密度の分だけ高い。よって、図 1.1 (a) のようにこの常伝導核が欠陥（ピン）と交わることで、1.1 (b) の場合と比べて交わった体積分だけエネルギーが高い領域が少なくて済み、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定義され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。ここで 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有効であると考えられる。しかしそれがどの程度有効なのかをを明らかにする必要がある。そこでピン力の向上、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。これはブロック層における超伝導性が弱く、またその厚さが他の酸化物超伝導体と比べ非常に厚いためである。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切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。本研究では人為的に重イオンを照射しサイズのわかる柱状欠陥を導入した。これにより適用可能になった磁束クリープ理論・加算

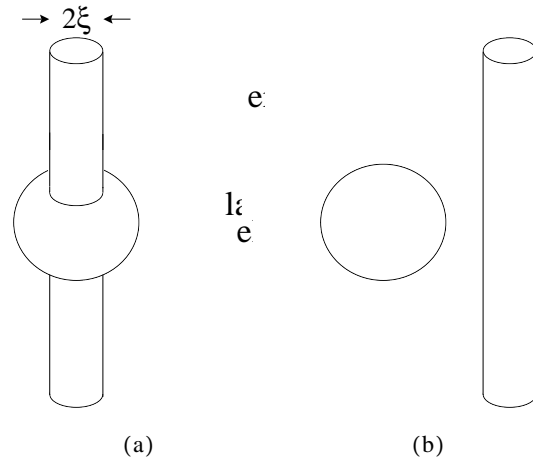


図 1.1 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置。

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 要素的ピン力の加算理論

超伝導体に重イオンを照射することにより、超伝導体内に円柱状欠陥が生成される。円柱状欠陥内はアモルファス状となっており、完全な常伝導状態である。また、サイズが常伝導核の径に近いことから、点状欠陥などと比べ非常に強いピンとして働く。また、超伝導体内に元来含まれておりサイズのわからない欠陥とは違い、柱状欠陥は人工的に導入でき、サイズがわかりかつ数密度がコントロールできるため、凝縮エネルギー密度を評価するのに有効である。また、そのサイズは照射するイオン種、照射エネルギーにより異なるが、半径数 nm 程度である。

ここで、 c 軸に平行に柱状欠陥を導入し、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、柱状欠陥の半径を r_0 、縦方向の長さ、すなわち c 軸方向の超伝導体の厚さを d 、 a - b 平面内のコヒーレンス長を ξ 、熱力学的臨界磁界を B_c として

$$\begin{aligned}
 f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi d; \quad \xi < r_0 \\
 &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r_0 d; \quad \xi \geq r_0
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

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_ϕ と 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。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/ϕ_0 と表せる。ピンが効きはじめるのは磁束線とピンが近づき、磁束線の常伝導核とピンが接触し始める距離からであると考えられるので、ピンとして有効な面積は $\pi(r_0 + \xi)^2$ となる。よってその磁束線が1個のピンと出会う確率はこれら2つの積与えられ $B\pi(r_0 + \xi)^2/\phi_0$ と評価できる。よって、有効なピン濃度 N'_p は

$$N'_p = \frac{\pi(r_0 + \xi)^2 B B_\phi}{d \phi_0^2} \quad (1.2)$$

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

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

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

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

で与えられる。ただし α は $s = \phi_0/\pi^2 r_0^2 B_\phi$ として

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

である²⁾。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に注意すべきである。実際に後の実験結果に示されるように、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。

1.4 磁束クリーブ

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・ポテンシャルの中で振動しており、磁束クリーブ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。これにより電気抵抗が発生し、超伝導体に流れる電流が減衰してしまう。そして高温になると熱活性化運動がより盛んになるため、ピンニング電流の減衰が顕著になり、場合によっては臨界電流密度がゼロになるようなことが起こる。臨界電流密度がゼロとなる不可逆磁界については1.3.3節で述べる。

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。磁束クリーブが生じると、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う。この障壁を越えて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 (k_B は Boltzmann 定数)。

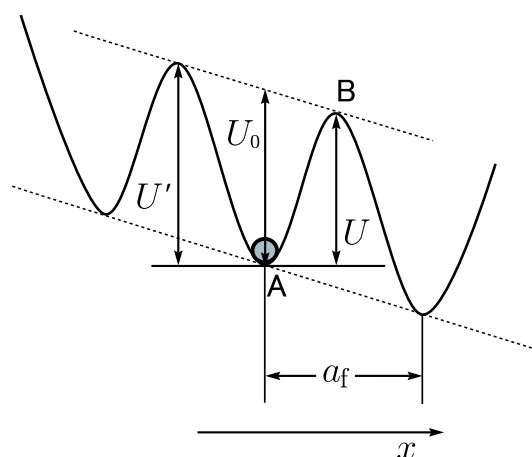


図 1.2 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係。

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 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

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

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、 $2f/U_0 k = 1$ でなければならない。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

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

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

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

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

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

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} は (1.6) 式で表される。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。柱状欠陥の場合、ピンニングセンターはほぼ均一であるが、空間分布は均一ではなく、また N'_p より局地的な欠陥密度にもばらつきがある。簡単に磁束ピンニングの強さを表すパラメータ A のみが以下のような分布を持つと仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.19)$$

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

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.20)$$

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

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.21)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.22)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.23)$$

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、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.24)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.25)$$

を得る。(1.25) 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、

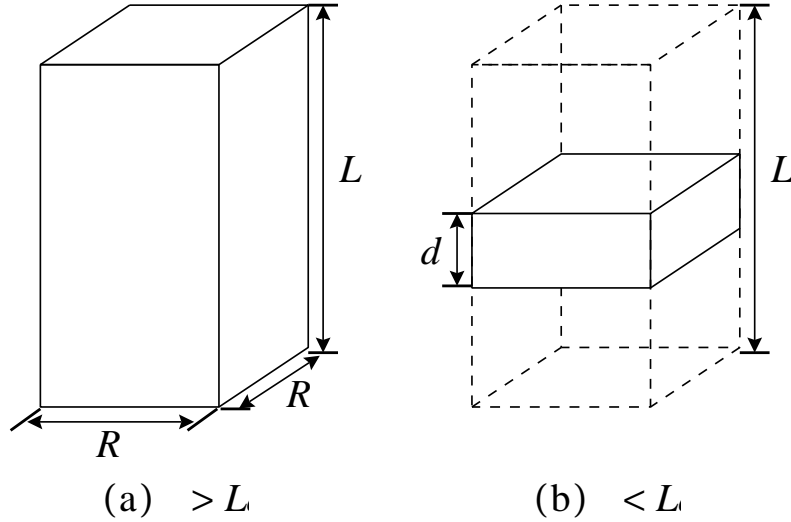


図 1.3 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

$$V = LR^2 \quad (1.26)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

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

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.28)$$

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ R は

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

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

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.30)$$

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、

$$R = ga_f \quad (1.31)$$

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¹⁾。 g^2 は(1.29)式と(1.31)式から

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.32)$$

で与えられる。したがって、磁束バンドルの体積 V は(1.26)式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.33)$$

となる。

したがって(1.25)式、(1.33)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(1.25)式、(1.26)式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.34)$$

となる。ここで(1.27)式、(1.31)式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.35)$$

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、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.36)$$

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

$$V = dR^2 \quad (1.37)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.38)$$

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 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 1.4 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 1.4 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。

通常、 B_i はある温度 T において $E = E_c$ の電界基準で決定した J_c がゼロであるときの磁界の値として定義される。(1.8) 式において $J = J_c = 0$ の極限で $U = U_0$ であることを考慮すると

$$E_c = Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (1.39)$$

と表せる。これは B_i が J_c を決定する際に仮想的に電界がゼロであるとする電界 (電界基準) E_c , T 等の環境変数と U_0 により決定されることを示す。

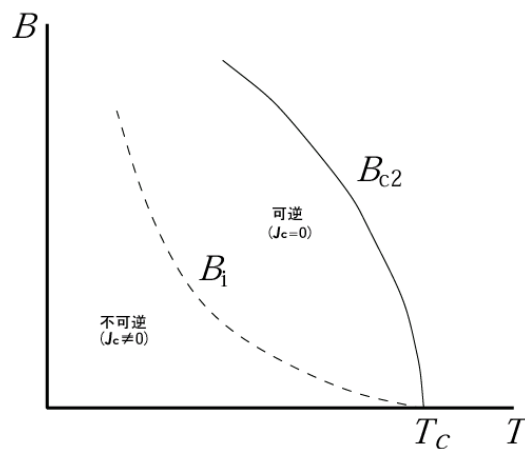


図 1.4 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$ 。

超伝導体の厚さ d が縦方向磁束バンドルサイズ L より大きい場合の B_i は、

$$\frac{B_i^{1/2}}{(B_i + B_0)^{\gamma-1}} = \left(\frac{K_1}{T}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m \left(1 - \frac{B_i}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.40)$$

となる。ここで

$$K_1 = \frac{0.835g^2 A^{1/2}}{\zeta^{3/2} \log(B_i a_f \nu_0 / E_c)} \quad (1.41)$$

である。一方、 d が L より小さい場合は

$$\frac{B_i^{1/2}}{(B_i + B_0)^{\gamma-1}} = \frac{K_2}{T} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m \left(1 - \frac{B_i}{B_{c2}}\right)^\delta d \quad (1.42)$$

となる。ここで

$$K_2 = \frac{4.23g^2 A}{\zeta \log(B_i a_f \nu_0 / E_c)} \quad (1.43)$$

である。

1.5 超伝導体の異方性

Bi-2212 超伝導体は図 1.5 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、電氣的にはほぼ絶縁層である。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 次元的である。

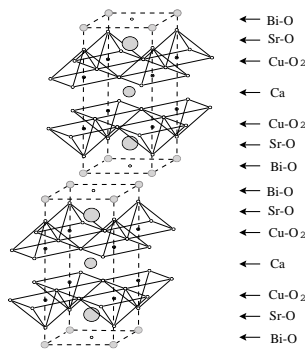


図 1.5 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 超伝導体の結晶構造。

図 1.6 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を b とすると、 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う。

Bi-2212 超伝導体は Y-123 などの超伝導体と比べ異方性が特に大きいため、凝縮エネルギー密度はかなり小さいと予想される。しかし、酸素アニールや Pb 置換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が可能である。

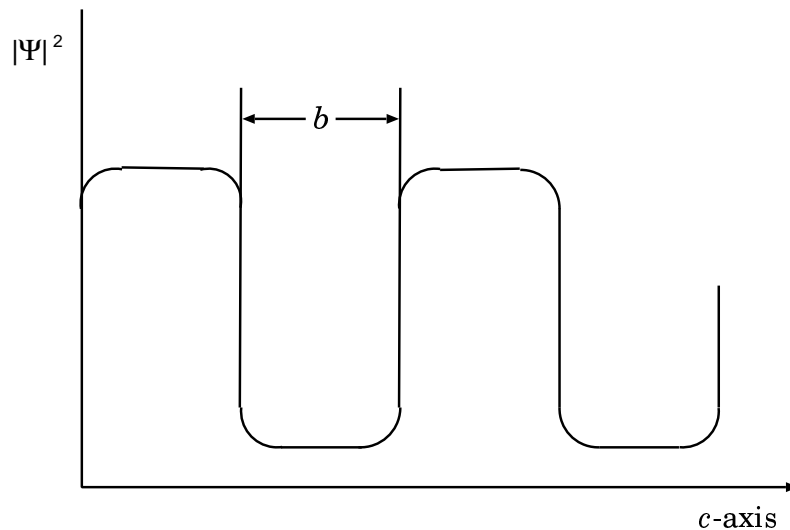


図 1.6 c 軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化。 b はブロック層の厚さ。

1.6 本研究の目的

前述したように 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大きいため凝縮エネルギー密度が低く、これにより臨界電流密度や不可逆磁界などの特性が低くなってしまう。異方性を改善する有効な手法としては酸素ドーピングや Pb 置換などが広く知られている。

そこで本研究ではBi-2212単結晶試料に酸素アニールやPb置換を行いドープ状態を変えることで異方性を制御し、特性を向上させた。また凝縮エネルギー密度を定量的に評価するため、重イオンを照射しサイズのおける柱状欠陥を導入した。これらの試料をSQUIDを用いた直流磁化測定法による測定を行ない、臨界電流密度特性や不可逆磁界特性、凝縮エネルギー密度などの特性を評価し、異方性や柱状欠陥のサイズによる影響などを調べた。また比較として3次元性が非常に強く異方性の小さいY-123の実験結果³⁾からも凝縮エネルギー密度を評価し、比較・検討を行なった。

また近年、異方性の改善以外にBi-2212超伝導体の組成比を改善することで特性が向上するということが明らかになった。従来のBi-2212のBi:Sr:Ca:Cuの組成比は正確には2.0:2.0:1.0:2.0となっておらず、実際には定比組成からはずれていた。これを定比に近づけることによって更なる特性改善が期待され、どの程度、またどのように特性が改善されるのかを調べることは非常に有意義であると考えられる。よって定比組成に近い試料の評価・解析を行ない、その他の試料との比較を行なった。

第 2 章 実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は全て Bi-2212 単結晶試料で、異方性を制御するため酸素ドーピング量を変えている。試料 A~F、試料 S1、S2 (FZ 法により作製) は東京大学の下山淳一助教授に提供していただいた試料である。試料 F はさらに Bi の約 15% を Pb で置換した試料で、ラメラ構造は形成されていない。試料 S1、S2 は他の試料と比べ、定比組成に近い試料である。試料 #1~#3 (KCl フラックス法により作製) は九州工業大学の安田敬助教授に提供していただいた試料である。

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 4400~34800 の範囲にあり、A、B、#1、C、S1、#2、S2、#3、D、E、F の順に 3 次元的な超伝導体になっている。これらの試料に対して日本原子力研究所のタンデム加速器を用いて重イオン照射を行なった。試料 A~D には I イオン、試料 S1~S3 には Au イオン、試料 E、F と試料 #1~#3 には Ni イオンをそれぞれ c 軸と平行に照射した。照射のエネルギーはいずれも約 200 MeV である。照射によって生成される円柱状欠陥の半径は Au イオンと I イオンが約 5.0 nm、Ni イオンが約 2.0 nm である⁴⁾。照射量を表すマッチング磁界 B_ϕ は各試料で 1.0 T である。試料の諸元を表 2.1、表 2.2 に示す。

2.1.1 FZ 法

FZ 法は図 2.1 のように、原料となる多結晶を上部から供給し、高い周波

表 2.1 試料の諸元 (1)

試料	ドーピング条件	ドーピング状態	γ_a^2
A	~ 700 °C 0.1 MPa(air)	アンダードーピング	34800
B	500 °C 0.1 MPa(air)	最適ドーピング	21800
C	400 °C 0.09 MPa(O ₂)	弱いオーバードーピング	16100
D	400 °C 0.21 MPa(O ₂)	強いオーバードーピング	8700
E	350 °C 10 MPa(O ₂)	さらに強いオーバードーピング	4400
F	400 °C 0.21 MPa(O ₂)	強いオーバードーピング	4400
#1	400 °C 27 Pa(air)	アンダードーピング	17400
#2	550 °C 0.10 MPa(air)	最適ドーピング	12300
#3	400 °C 0.10 MPa(O ₂)	オーバードーピング	9600
S1	600 °C 0.0029 MPa(O ₂)	最適ドーピング	14300
S2	400 °C 0.021 MPa(air)	オーバードーピング	8700

表 2.2 試料の諸元 (2)

試料	サイズ	厚さ	T_c (照射前)	T_c (照射後)
A	1.82 mm × 2.04 mm	13 μ m	89 K	87 K
B	0.72 mm × 1.60 mm	11 μ m	90 K	89 K
C	0.99 mm × 2.09 mm	11 μ m	87 K	85 K
D	0.92 mm × 2.12 mm	8 μ m	79 K	78 K
E	2.75 mm × 1.19 mm	17 μ m	76 K	75 K
F	3.04 mm × 1.28 mm	14 μ m	77 K	74 K
#1	1.18 mm × 1.78 mm	5 μ m	89 K	88 K
#2	1.65 mm × 2.07 mm	9 μ m	87 K	87 K
#3	1.48 mm × 2.24 mm	6 μ m	80 K	79 K
S1	0.80 mm × 1.20 mm	15 μ m	93 K	91 K
S2	1.16 mm × 0.71 mm	10 μ m	86 K	84 K

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させ、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な単結晶を作製することができることが特徴である。

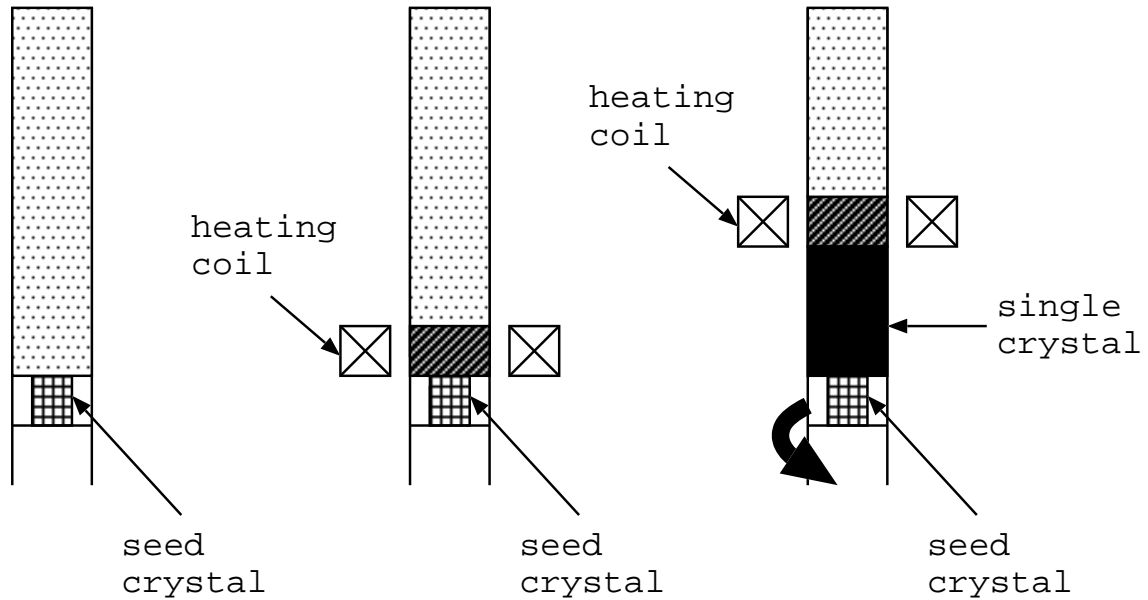


図 2.1 FZ 法で単結晶が生成される様子。

2.1.2 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、加熱して熔融させた後、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。

このフラックス法はかなり平坦な自然成長面が得られ、条件が比較的少なく再現性が高く専門的な技術が要求されないなどの利点が挙げられる。一方で、るつぼ材の混入、フラックスが結晶内に取り込まれる、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、などが欠点とされている。

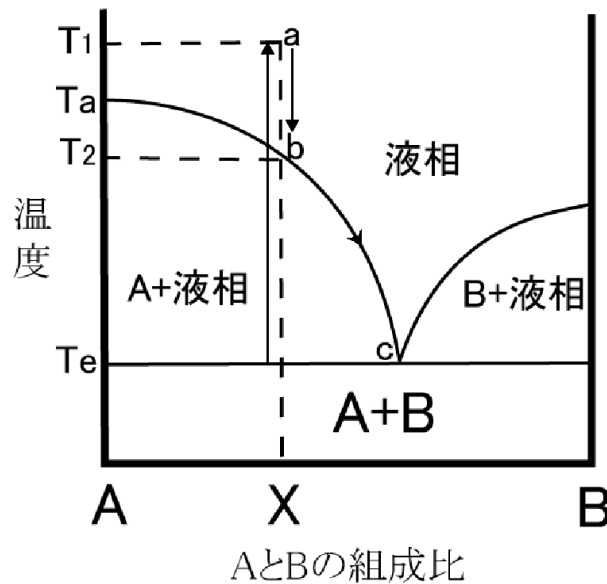


図 2.2 フラックス法の原理。

2.1.3 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 軸と平行に直流磁界を加え、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。

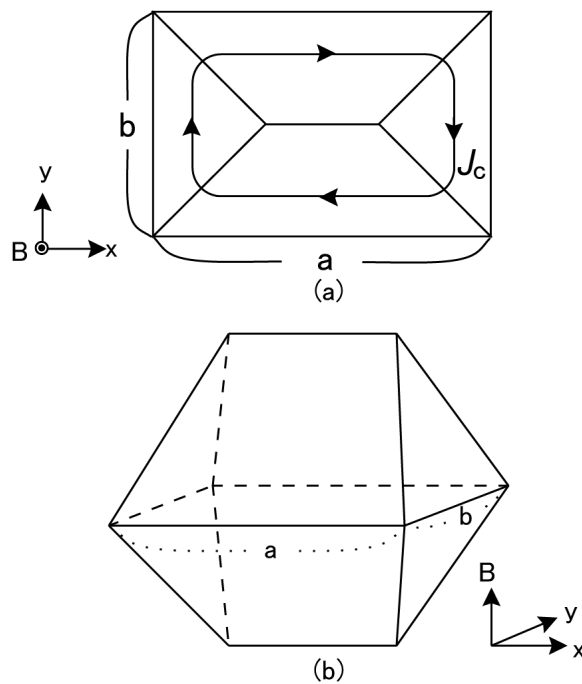


図 2.3 (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布。

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 d とすると

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

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。

2.2.2 異方性パラメータ測定

J_c は磁界の増加と共に減衰していくが、ある磁界で J_c がピークを持つピーク効果という現象がある。この J_c が急激に増加する磁界をピーク磁界 B_p という。Vinokur ら⁵⁾によると、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 は超伝導層間距離を表し、Bi-2212 の場合は約 1.5 nm である。ピーク磁界 B_p から異方性パラメーター γ_a を評価し、表 2.1 に示す。なお表 2.1 中での B_p の値は全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 B_p を用いている。

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

図 3.1、図 3.2 に $T/T_c = 0.25$ における照射前後の臨界電流密度 J_c の磁界依存性を示す。図 3.1 は I イオンを照射した試料 A、B、C、D の結果で、図 3.2 が Ni イオンを照射した試料 #1、#2、#3、E、F の結果である。

いずれの試料も照射前にはピークが観測されるのに対し、照射後にはピークが消失し J_c の値も大きく向上していることがわかる。

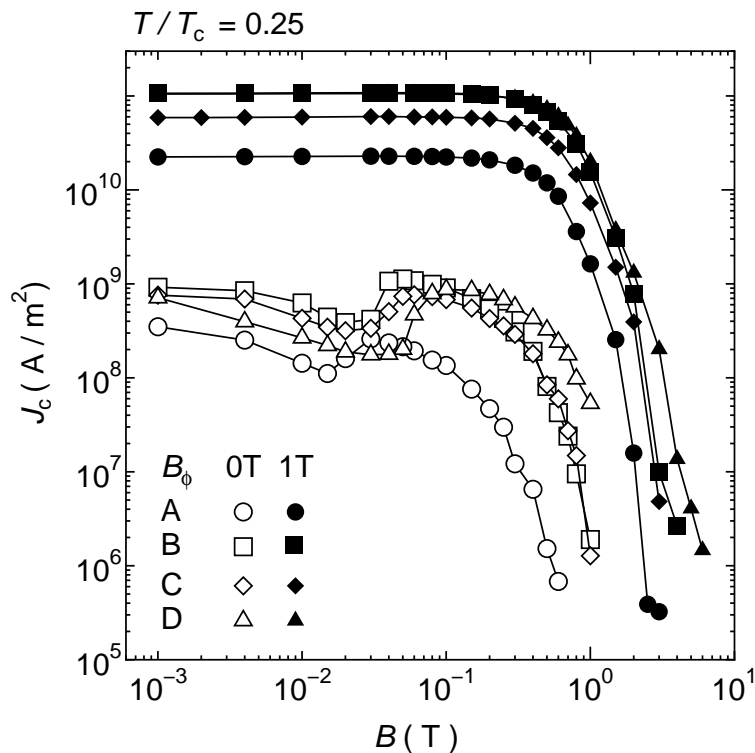


図 3.1 $T/T_c = 0.25$ における I イオン照射前後の臨界電流密度特性。

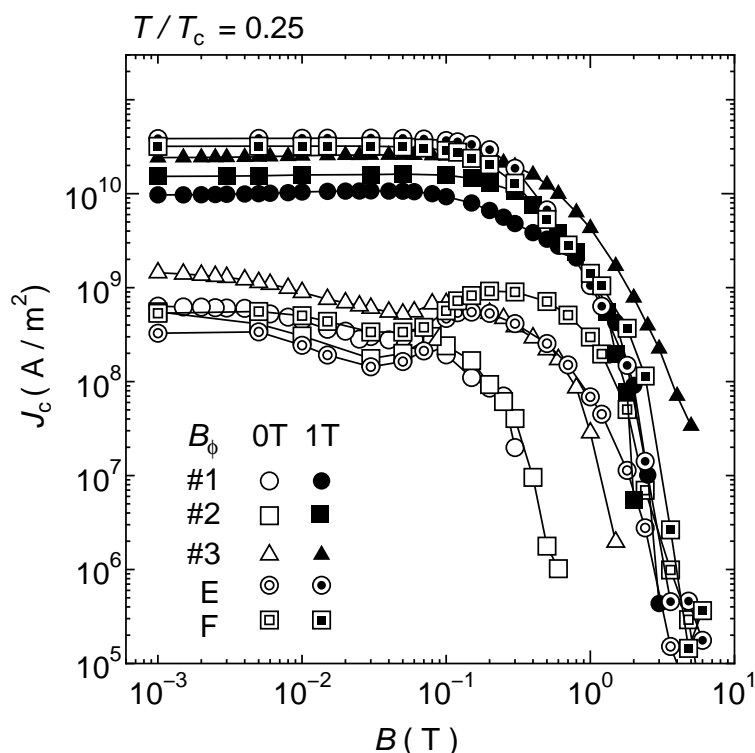
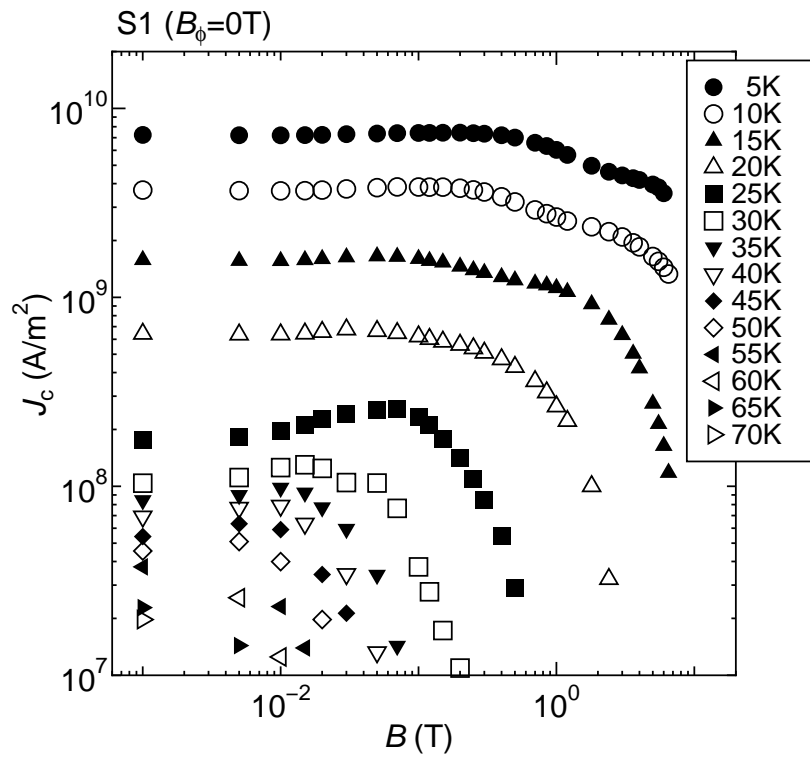


図 3.2 $T/T_c = 0.25$ における Ni イオン照射前後の臨界電流密度特性。

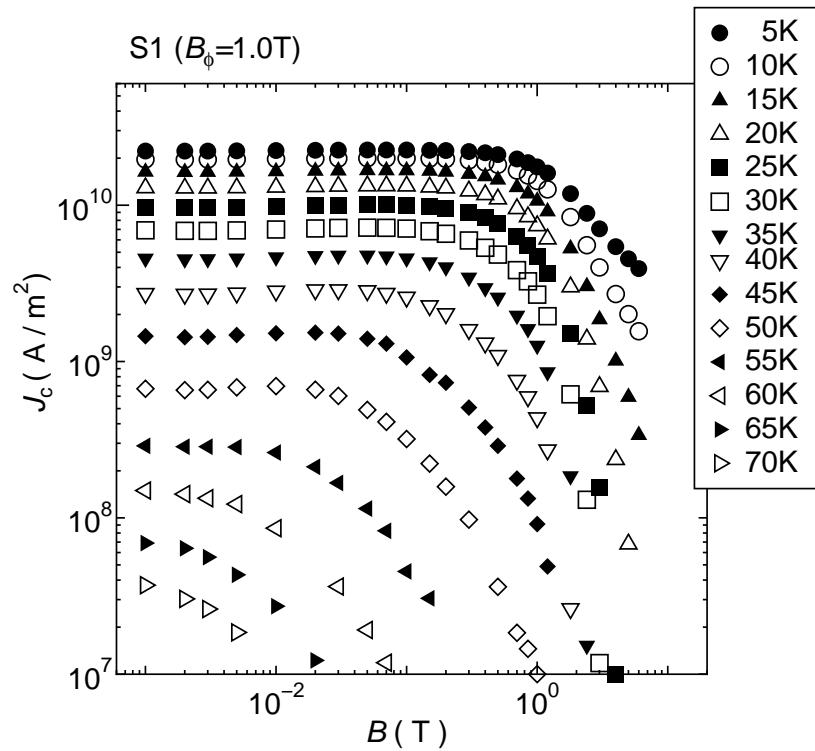
ピーク効果は磁界の増加とともに磁束線の常伝導核が 3 次元状態から 2 次元状態へクロスオーバーすることにより生じるが、重イオンを照射し柱状欠陥を導入したことにより常伝導核の 3 次元状態から 2 次元状態へのクロスオーバーが起きようとしても、磁束線が柱状欠陥に捕らわれたまま強制的に擬 3 次元状態となり、2 次元状態へのクロスオーバーが起こらなかったためであると考えられる。

照射により J_c の値はどちらも大きく向上しているが、I イオンを照射した試料は照射前と比べ J_c が 60~150 倍ほど増加しているのに対し、Ni イオンを照射した試料は 15~120 倍程度と、I イオンを照射した試料ほどの増加はしていない。これは I イオン照射による柱状欠陥の半径が約 5.0 nm であるのに対し、Ni イオン照射による柱状欠陥の半径が 2.0 nm と小さいことによるものだと考えられる。

図 3.3 及び図 3.4 にそれぞれ試料 S1 と試料 S2 の Au イオン照射前後の臨界電流密度の磁界依存性を示す。照射前は、どちらの試料にも 20 K~30 K 付近の温度領域でピーク効果が観測できるが、照射後の結果はどちらもピークが消失しており、また照射前と比べ J_c の値が増加していることがわかる。

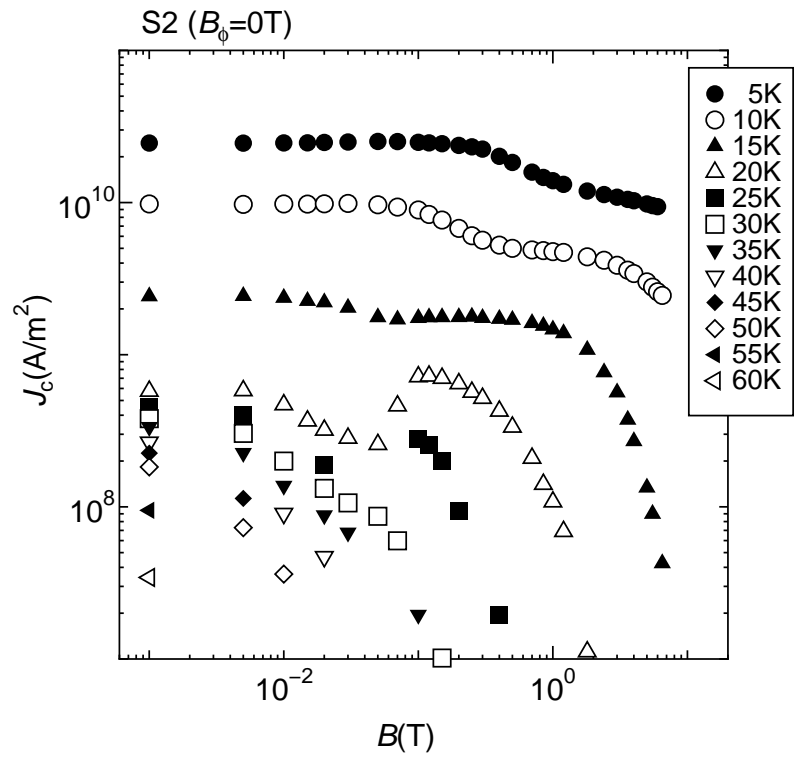


(a)

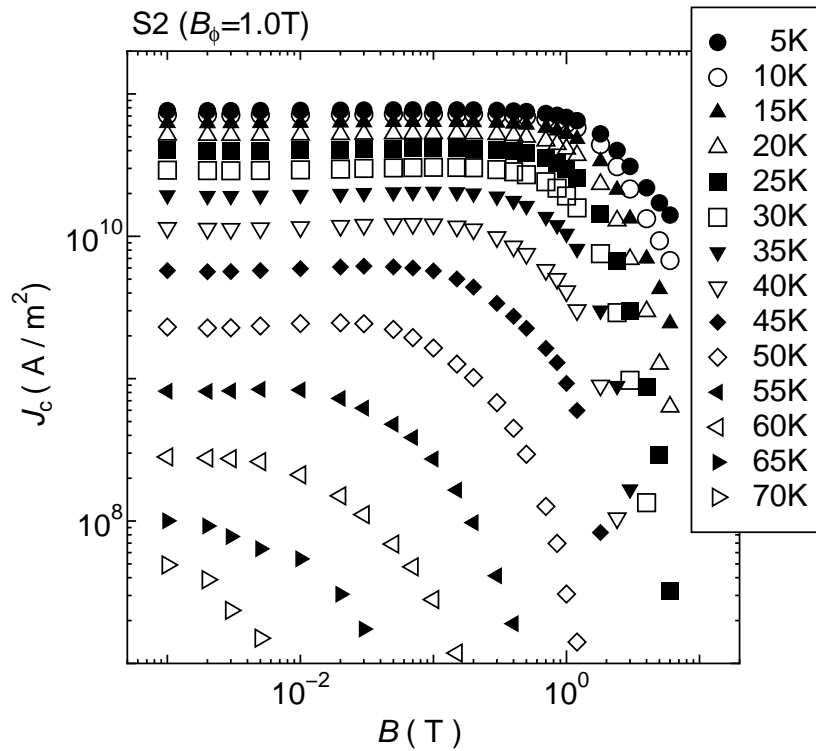


(b)

図 3.3 照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S1 の臨界電流密度特性。



(a)



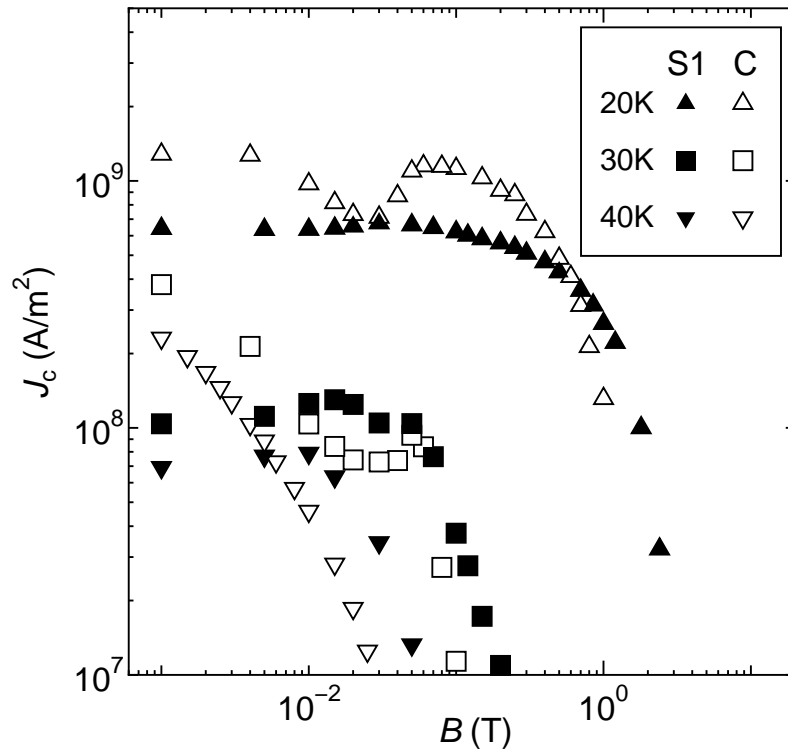
(b)

図 3.4 照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S2 の臨界電流密度特性。

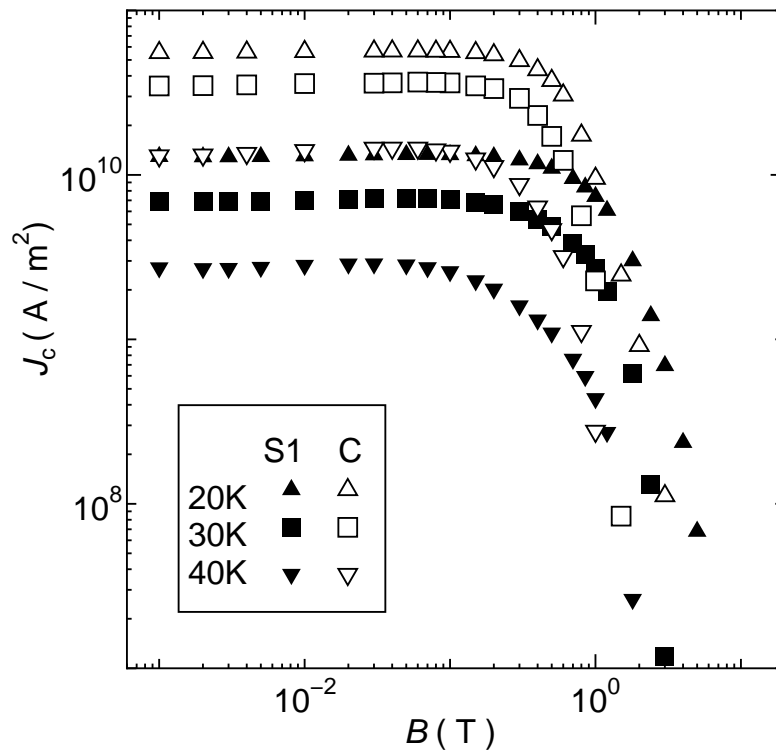
これらの結果を、定比からはずれた試料 A~F と試料 #1~#3 の内、試料 S1、S2 と異方性パラメータの値に近い試料 C、D の結果とそれぞれ比較した。

図 3.5、及び図 3.6 にそれぞれ試料 S1 と試料 C、試料 S2 と試料 D の照射前後の臨界電流密度の磁界依存性の比較を示す。これらは 20 K~40 K における結果を比較したものである。図 3.5 を見ると、低磁界における J_c の値は試料 C の方が試料 S1 よりも高いが、高磁界領域においては試料 S1 の方が高い結果となっている。試料 C は J_c が低磁界領域での J_c が高い一方で J_c が減少し始める磁界も低くなっているが、試料 S1 は J_c のフラットな磁界領域が広く高磁界特性に優れていることが特徴的である。一方、図 3.6(a) を見ると、前述の試料 S1、C の場合とは異なっており、試料 S2 と試料 D の J_c は定性的には似ているが、全体的に試料 S2 の方が高 J_c が得られていることがわかる。これらのことから試料の組成を定比に近づけたことにより、部分的あるいは全体的に特性が若干改善されていると考えられる。

照射後においては試料 S1 と試料 C の結果は低磁界においては試料 C の方が J_c が 4~5 倍程度高かった。低磁界においては照射前も試料 C の方が優れていたが、照射によりピンが導入されたことで磁界依存性が改善され、照射前に比べ高 J_c を維持できている磁界領域が広がっている。しかし 1 T 以上の高磁界においては逆転し、試料 S1 の方が高 J_c が得られている。試料 S2 と試料 D の結果においても同様の傾向が見られ、低磁界では試料 D の方が試料 S2 よりも 2~3 倍程度高い J_c が得られているが、1 T 以上の高磁界では試料 S2 の方が高く、また試料 S1 と試料 C の場合よりも高磁界での差が顕著に出ている。しかし試料 S1 と試料 C、試料 S2 と試料 D はどちらも T_c が異なっているため、 T_c で規格化した場合、その差は若干小さくなると考えられる。

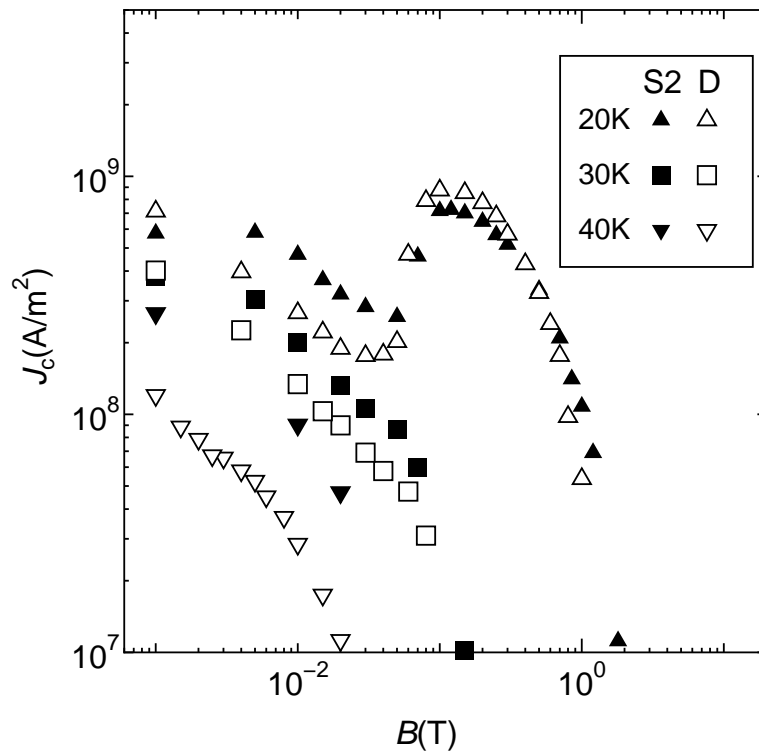


(a)

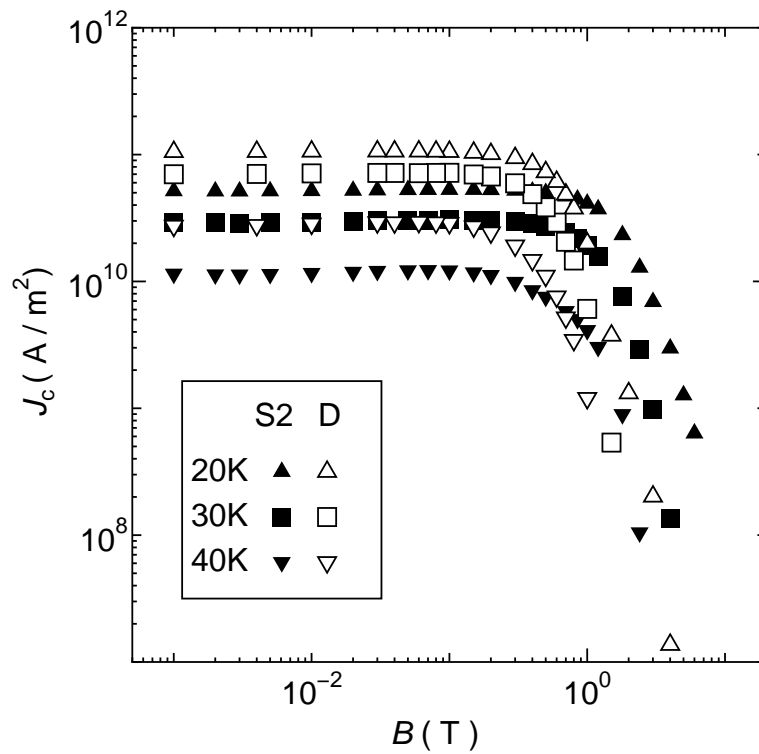


(b)

図 3.5 照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S1 と試料 C の 20K、30K、40K における臨界電流密度特性。



(a)



(b)

図 3.6 照射前 (a) 及び照射後 (b) の試料 S2 と試料 D の 20K、30K、40K における臨界電流密度特性。

試料 S1、S2 のどちらも照射により J_c の値が向上したが、試料 S1、S2 と試料 C、D は照射したイオン種が異なるため、どの程度向上したのかを図 3.7、3.8 に示す。図は各試料の $T/T_c = 0.25$ における照射前後の J_c を比較したものである。

図 3.7 は試料 S1 と試料 C の比較であるが、低磁界において試料 C は約 80 倍向上しているのに対し、試料 S1 は約 60 倍の向上となっている。一方図 3.8 は試料 S2 と試料 D の比較であるが、同じく低磁界で試料 D が約 150 倍向上しているのに対し、試料 S2 は約 90 倍の向上となっている。

試料 S1、S2 には Au イオン、試料 C、D には I イオンを照射し、どちらも約 5.0 nm の柱状欠陥が生成されるが、この半径は実測値ではないため、実際に出来た柱状欠陥の半径は多少の違いがあると考えられる。そのためこの柱状欠陥の半径の差が J_c の増大の差の原因となっているのではないかと考えられる。

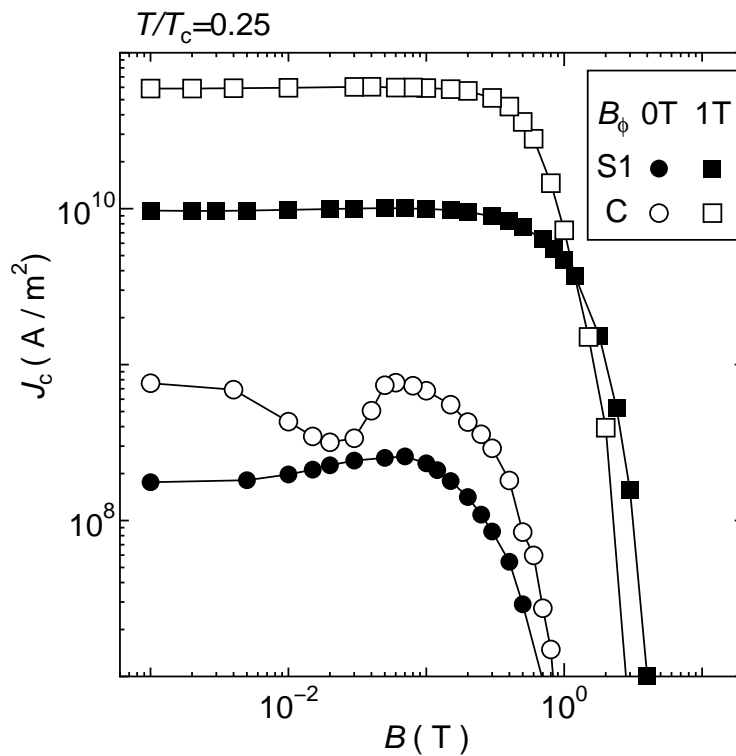


図 3.7 $T/T_c = 0.25$ における試料 S1 と試料 C の照射前後の臨界電流密度特性。

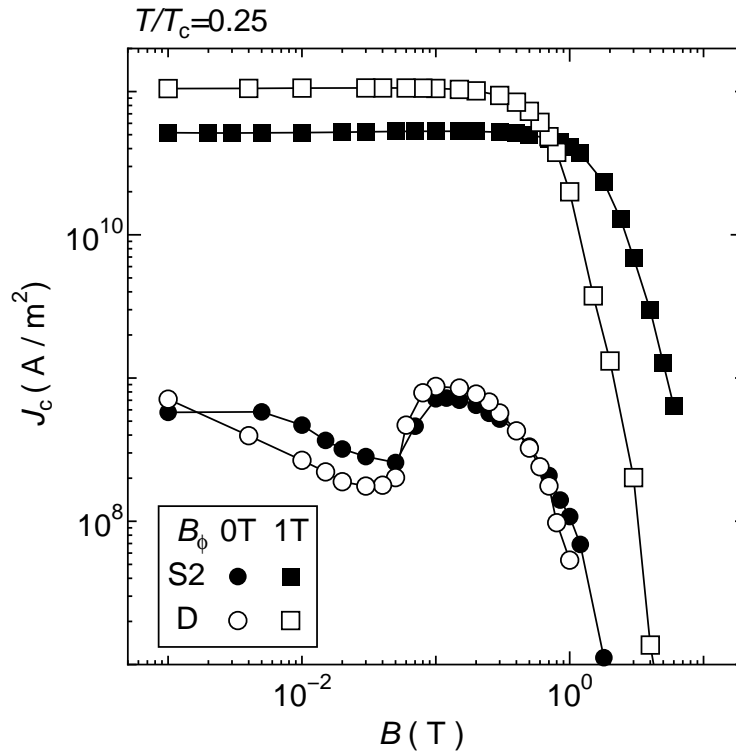


図 3.8 $T/T_c = 0.25$ における試料 S2 と試料 D の照射前後の臨界電流密度特性。

3.1.2 ピーク磁界の温度依存性

図 3.9 にピーク磁界 B_p の温度依存性を示す。横軸の温度はそれぞれの試料の T_c で規格化している。異方性が小さい試料ほどピーク磁界が高い結果となっていることがわかる。また試料 A~D、試料 #1~#3 はまた B_p は温度に対してほとんど変化せず、ピークが観測される温度領域が狭いのに対し、試料 E、F は $T/T_c = 0.25$ 付近で急激に増加し、また特に試料 F は B_p の変化が大きく、ピークが観測される温度領域も非常に広いことがわかる。このことから、試料 E、F は低温になると異方性が小さくなっていると考えられる。これは本来、異方性の強い Bi-2212 は c 軸方向のコヒーレンス長 ξ_c が短く、特に低温では超伝導層間距離以下まで短くなるが、強い酸素ドーピングや Pb 置換を施した試料 E、F は低温で ξ_c が大きくなっているためではないかと考えられる。

図 3.10 に試料 S1 と試料 S2 のピーク磁界の温度依存性の試料 C、D との比較を示す。試料 S1、S2 のどちらもピーク磁界の値は温度により大きく変化せず、またピークが観測できる温度領域もそれほど広くないことがわかる。

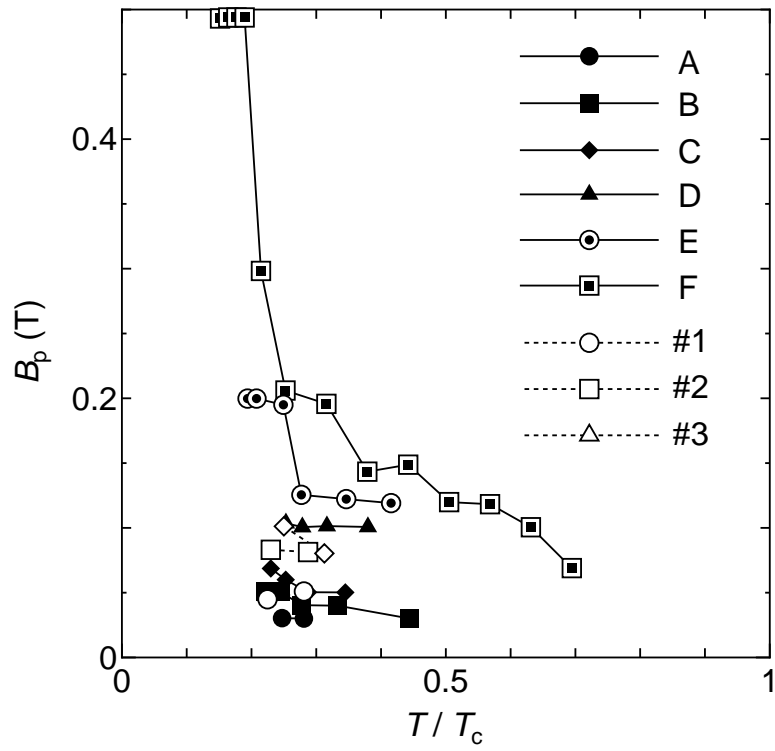


図 3.9 ピーク磁界の温度依存性。

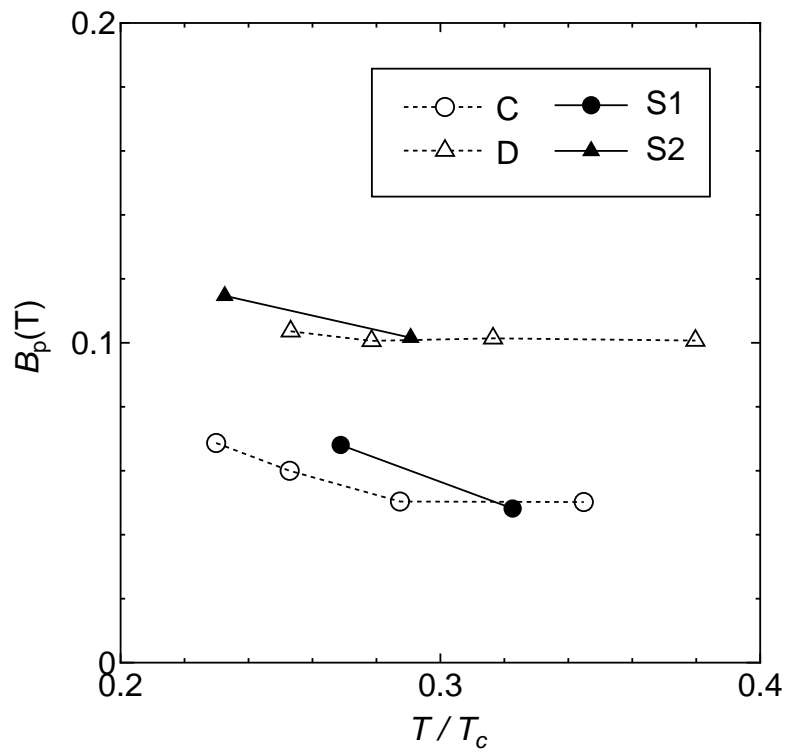


図 3.10 試料S1 と試料S2 のピーク磁界の温度依存性。

3.1.3 不可逆磁界の温度依存性

図 3.11、図 3.12 に不可逆磁界 B_i の温度依存性を示す。ここでも横軸の温度は T_c で規格化している。図 3.11 が I イオン、図 3.11 が Ni イオンを照射した試料の結果である。照射前は異方性が小さい試料ほど B_i が高く、最も異方性が小さい試料 E、F が全体的に高い値を示しているが、照射後の結果を見ると最も高い値を示しているわけではない。これも J_c と同様に、柱状欠陥のサイズの違いによるものだと考えられる。

図 3.13、図 3.14 にそれぞれ照射前の試料 S1 と試料 C、試料 S2 と試料 D の不可逆磁界 B_i の規格化温度依存性を示す。図 3.13 を見ると、全温度領域において試料 S1 の方が B_i が若干高い値になっていることがわかる。一方、図 3.14 を見ると、試料 S2 と試料 D の B_i の値はほぼ同程度である。図 3.6 を見ると同じ温度では試料 S2 の方がやや B_i が高いのに対し図 3.14 中ではほぼ同程度になっているのは、両者の T_c がかなり違うため T_c で規格化することで差がほとんど無くなってしまったものと考えられる。

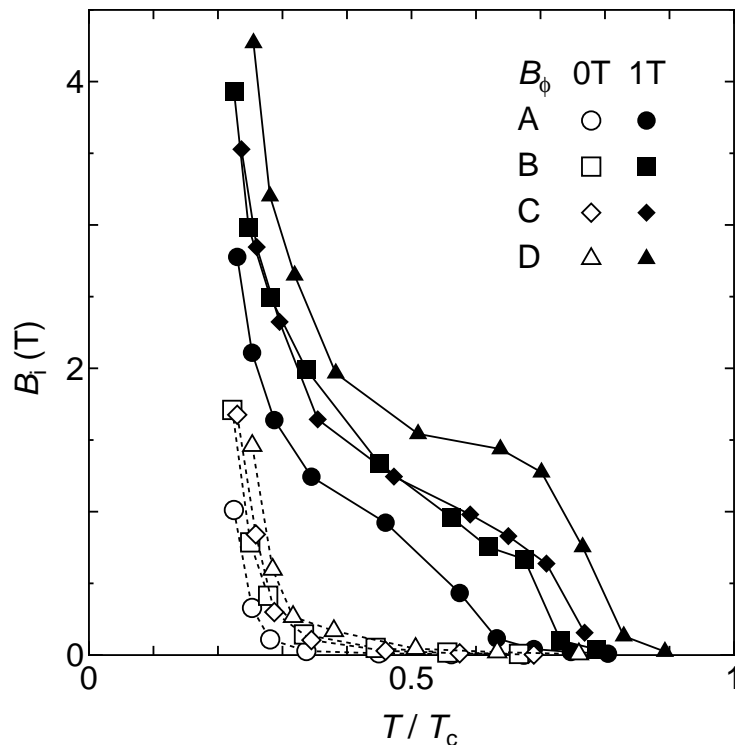


図 3.11 I イオン照射前後の不可逆磁界の温度依存性。

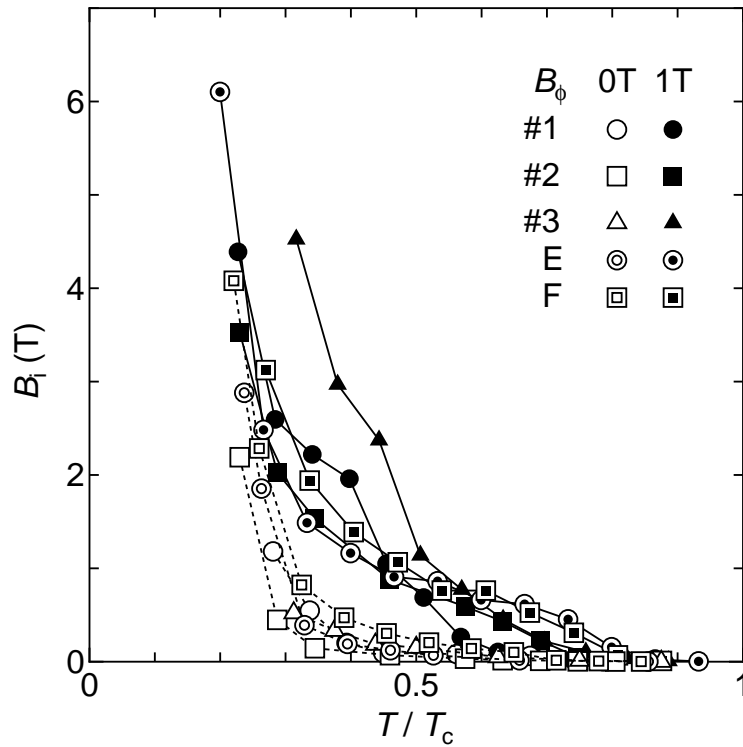


図 3.12 Ni イオン照射前後の不可逆磁界の温度依存性。

図 3.15 、 3.16 に照射後の B_i の温度依存性を示す。どちらの結果も傾向が似ており、 $T/T_c = 0.6$ より高い温度領域では試料 S1、S2 の B_i は試料 C、D と比べ低いですが、 $T/T_c = 0.25 \sim 0.6$ の温度領域では試料 S1、S2 の B_i の方が試料 C、D よりも高い値が得られており、1 T よりも高い B_i が従来に比べ高い温度まで得られていることがわかる。

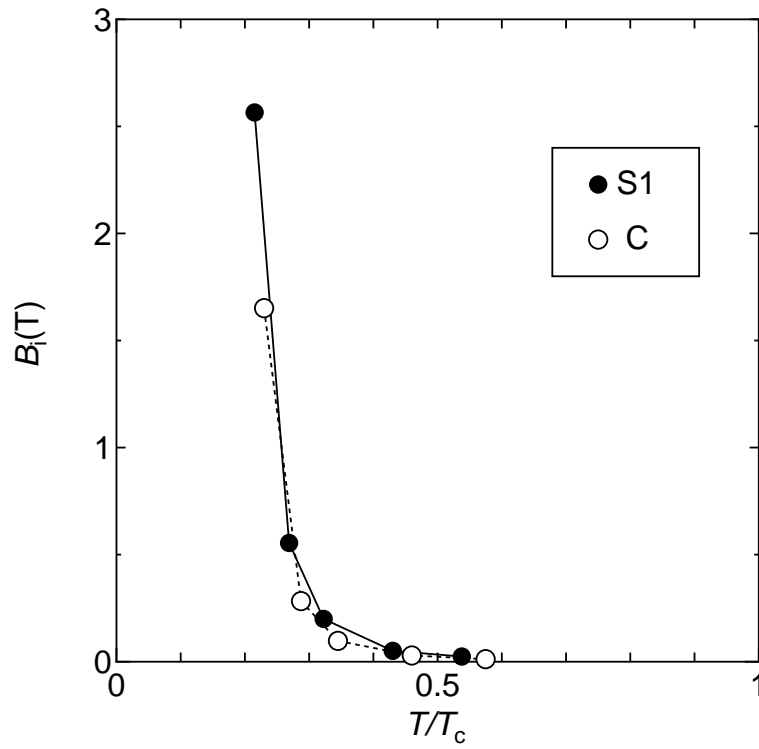


図 3.13 照射前の試料 S1 と試料 C の不可逆磁界の温度依存性。

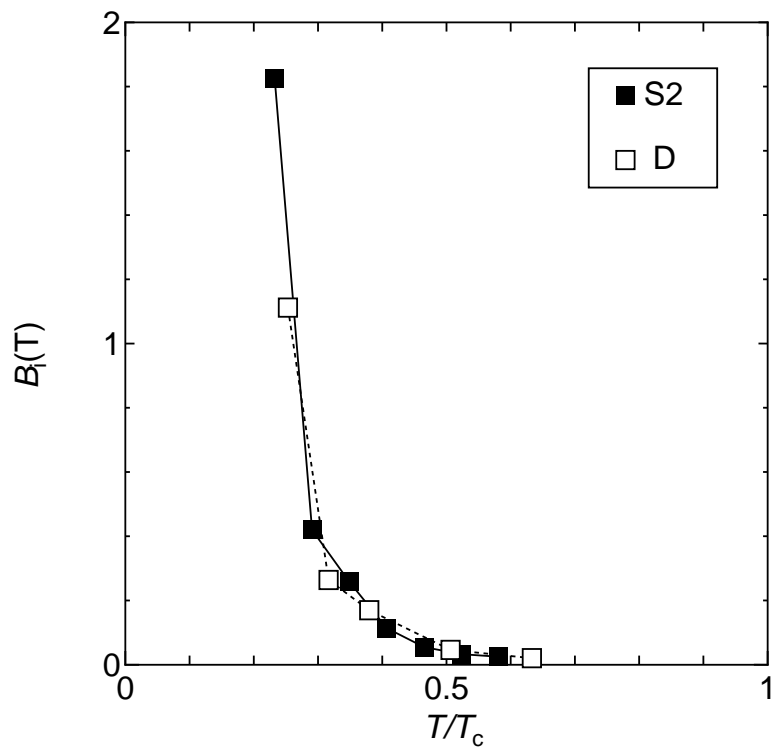


図 3.14 照射前の試料 S2 と試料 D の不可逆磁界の温度依存性。

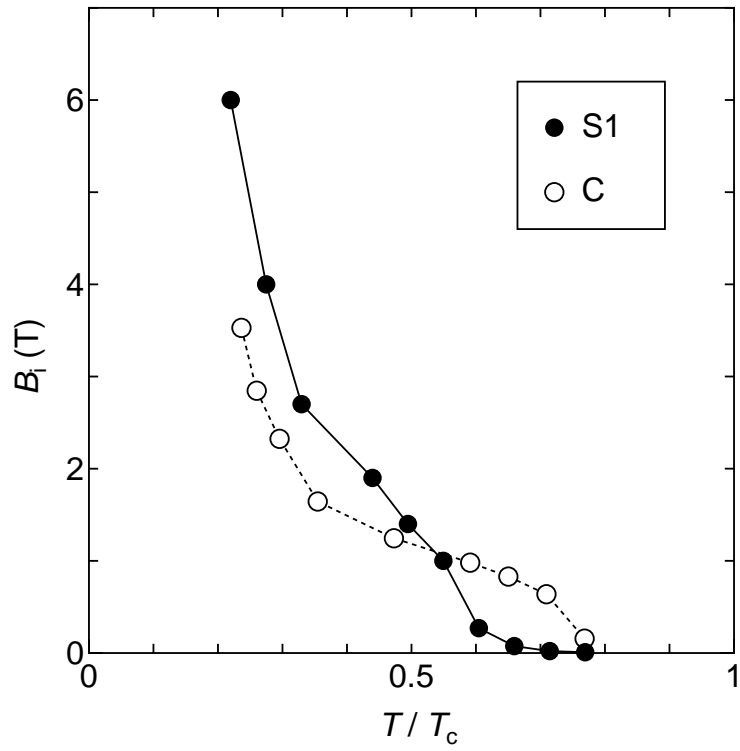


図 3.15 照射後の試料 S1 と試料 C の不可逆磁界の温度依存性。

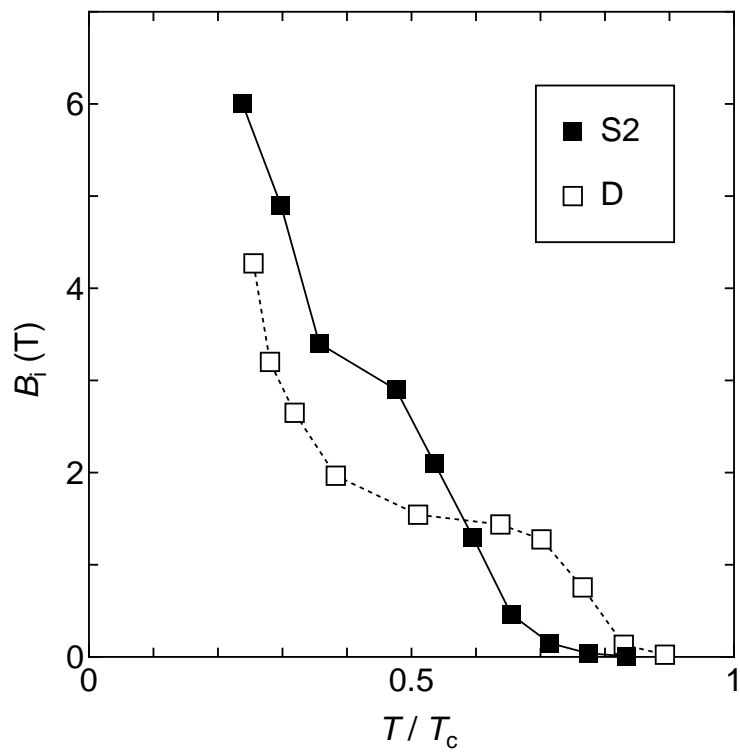


図 3.16 照射後の試料 S2 と試料 D の不可逆磁界の温度依存性。

3.1.4 照射したイオン種による臨界電流密度の違い

図 3.17 に J_c の異方性パラメータ依存性を示す。なお各試料の 10 K、0.01 T における J_c で比較したものである。この図からも照射したイオン種により J_c の傾向が明らかに異なっていることがわかる。また、それぞれのイオン種内では異方性が小さいほど高い値となっている。この柱状欠陥の半径の違いによる結果を補正したものが図 3.18 である。図 3.17 における J_c の値を欠陥半径に関するパラメータ R^3 で割り、欠陥半径の影響を取り除いた。その結果、全体がほぼ一つの曲線上に乗ることから、ピン力はイオン種によらずユニバーサルであると言える。

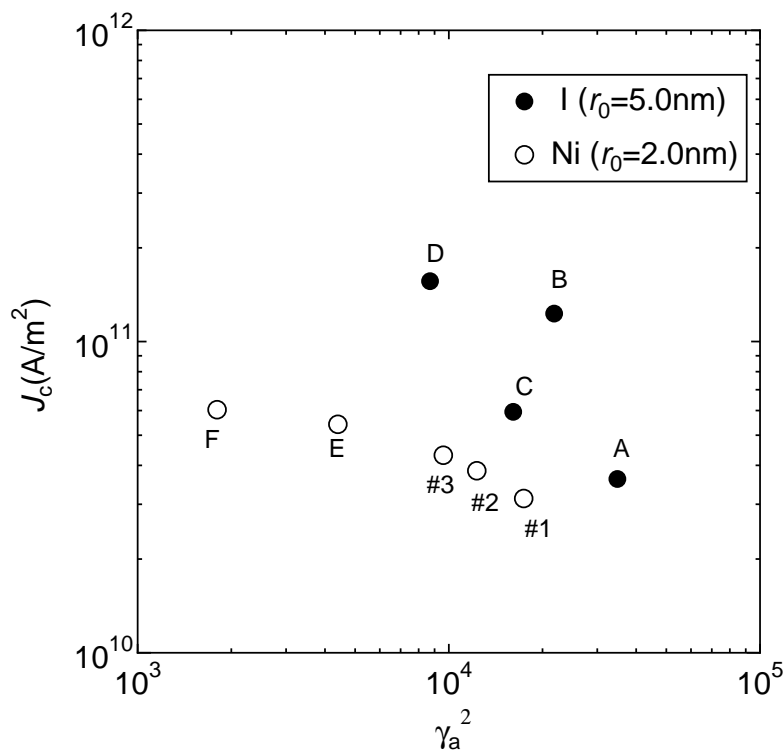


図 3.17 10 K、0.01 T における臨界電流密度のイオン種による違い。

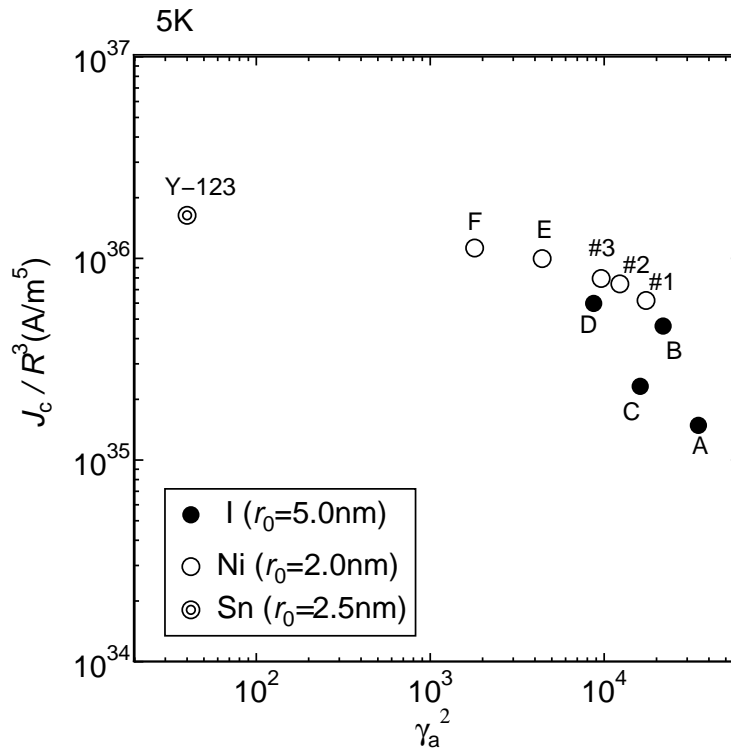


図 3.18 柱状欠陥のサイズの違いを補正した 5 K における臨界電流密度特性。

3.1.5 臨界電流密度の温度依存性

図 3.19、図 3.20 に臨界電流密度の温度依存性を示す。それぞれの試料の T_c の違いを考慮し規格化した。これらはどちらも 0.01 T における J_c で比較したものである。図 3.19 では試料 S1 が特に高温での特性に優れていることがわかる。

図 3.21、図 3.22 に照射後の J_c の温度依存性を示す。低磁界においてはどの温度でも定比試料の方が低いため、高磁界 (3 T) における J_c で比較した。試料 S1 と試料 C は $T/T_c = 0.2$ 以下の低温においては試料 C の方が若干高い値を示しているが、 $T/T_c = 0.2$ より高い温度では試料 S1 の方が高く、最大で約 100 倍の差が生じていることがわかる。また試料 S2 と試料 D に関してはさらにその差が顕著で、 $T/T_c = 0.55$ 付近以下の全温度領域で S2 の J_c が高く、最大で約 1000 倍の差となっている。これらの結果から、試料の組成を定比に近づけることにより、高温・高磁界特性が大きく向上していることがわかる。

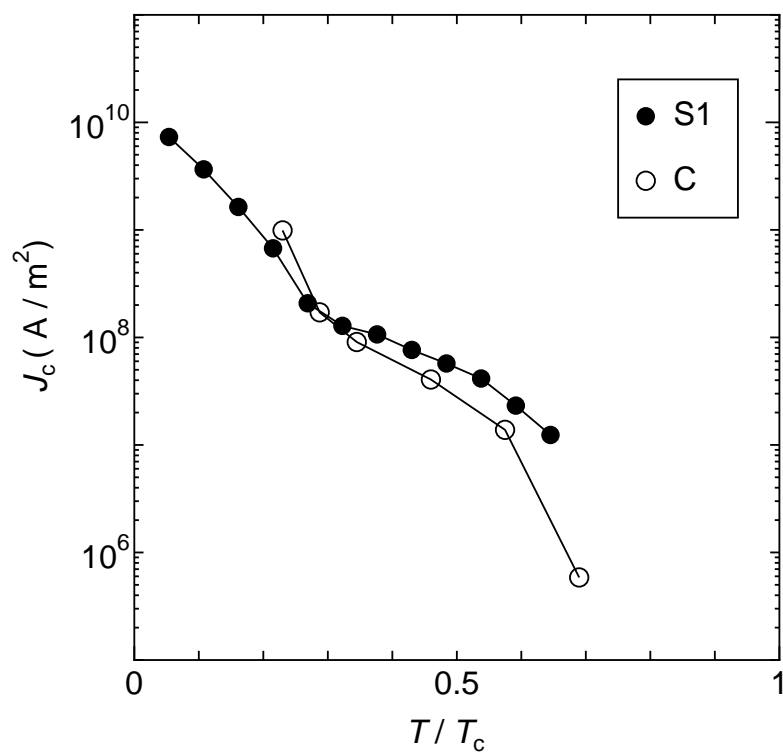


図 3.19 照射前の試料S1と試料Cの臨界電流密度の温度依存性。

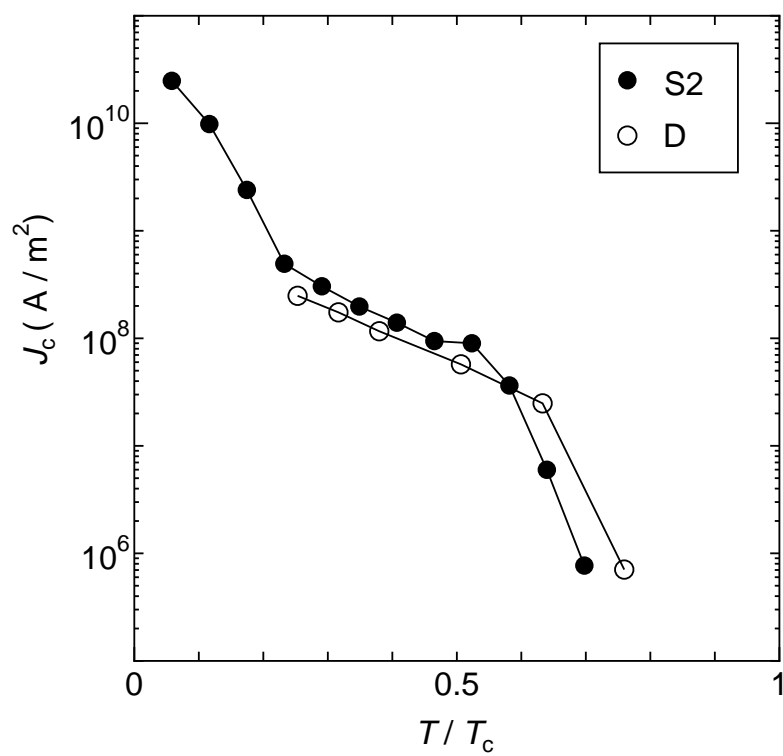


図 3.20 照射前の試料S2と試料Dの臨界電流密度の温度依存性。

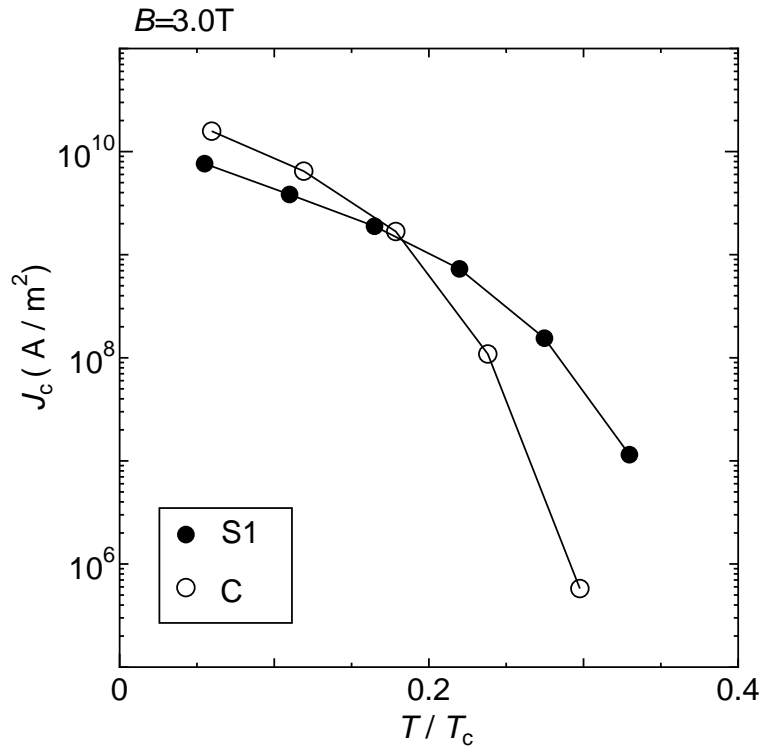


図 3.21 照射後の試料S1と試料Cの臨界電流密度の温度依存性。

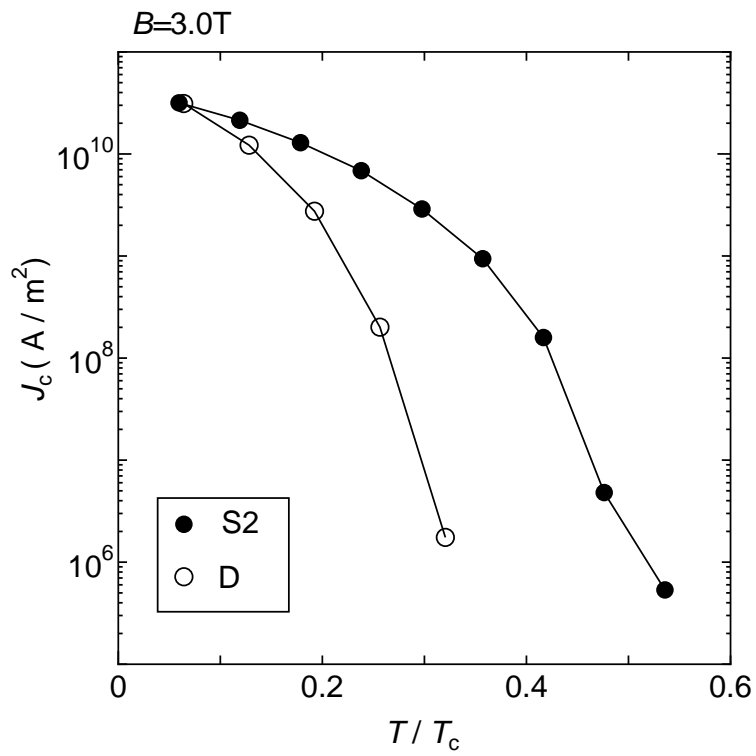


図 3.22 照射後の試料S2と試料Dの臨界電流密度の温度依存性。

3.1.6 凝縮エネルギー密度

図 3.23 に凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ の温度依存性を示す。高温においては Y-123 の値と比べてかなり低い値を示しているが、温度の低下に伴い大きく増加した。異方性が小さい試料ほど高い凝縮エネルギー密度を示しており、最も異方性が小さい試料 E、F は Y-123 にかなり近い値を示した。また低温では温度に対して緩やかに変化するのに対し、高温では温度依存性が強く急激に変化している。これは温度の上昇に伴いブロック層の超伝導電子密度が大きく減少したことによるものと考えられる。また凝縮エネルギー密度は線形の温度依存性を持つことが知られており、これらの結果は高温での特性が異常であることを示唆している。

図 3.24 にそれぞれ高温、低温における凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ の異方性パラメータ γ_a^2 依存性を示す。これらの図からも異方性が小さい試料ほど凝縮エネルギーが高く、また低温で大きく向上し Y-123 に近い値を示していることがわかる。これは低温では Bi-2212 超伝導体のブロック層の超伝導性が向上することによるものだと考えられる。

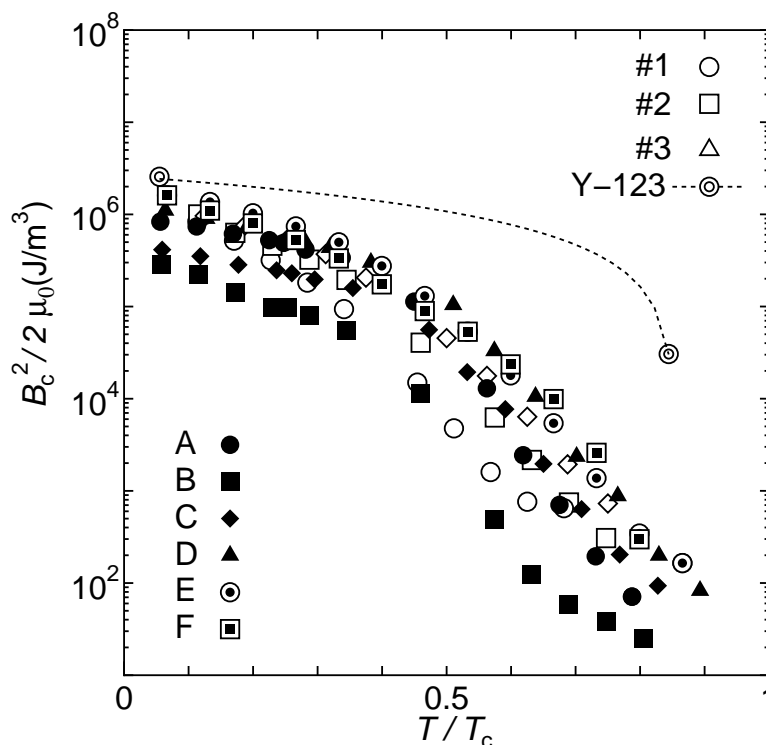


図 3.23 凝縮エネルギー密度の温度依存性。

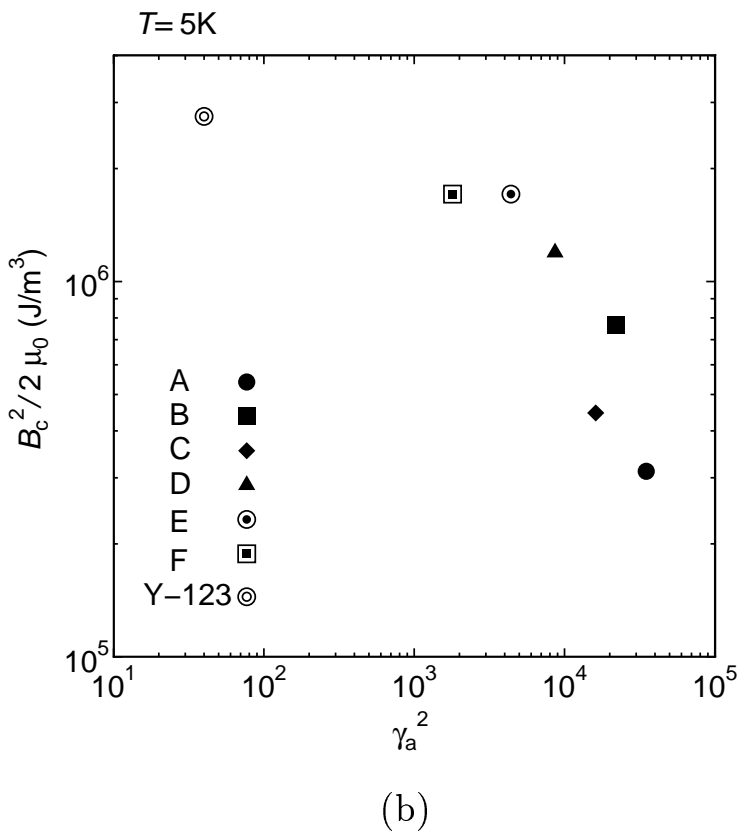
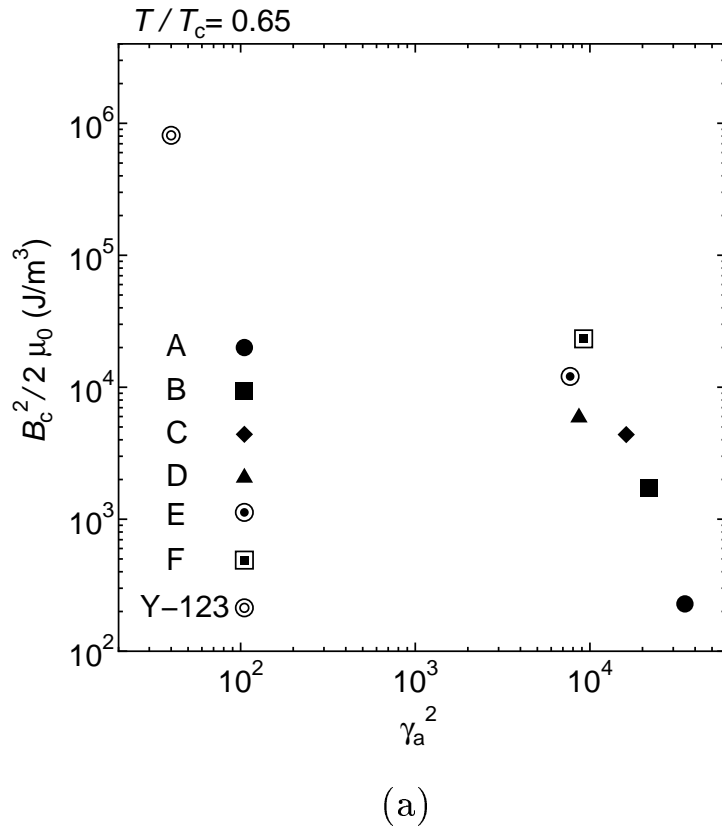


図 3.24 高温 (a) 及び低温 (b) における凝縮エネルギー密度の異方性パラメータ依存性。

図 3.25 に凝縮エネルギー密度の温度依存性を示す。試料 S1、S2 のどちらも試料 C、D と比べかなり低い値を示している。これは凝縮エネルギー密度を評価するために必要な加算理論が成り立つ低磁界領域での特性が、定比組成に近い試料の場合は 3.2.2 節でも述べたように低いことが原因であると考えられる。

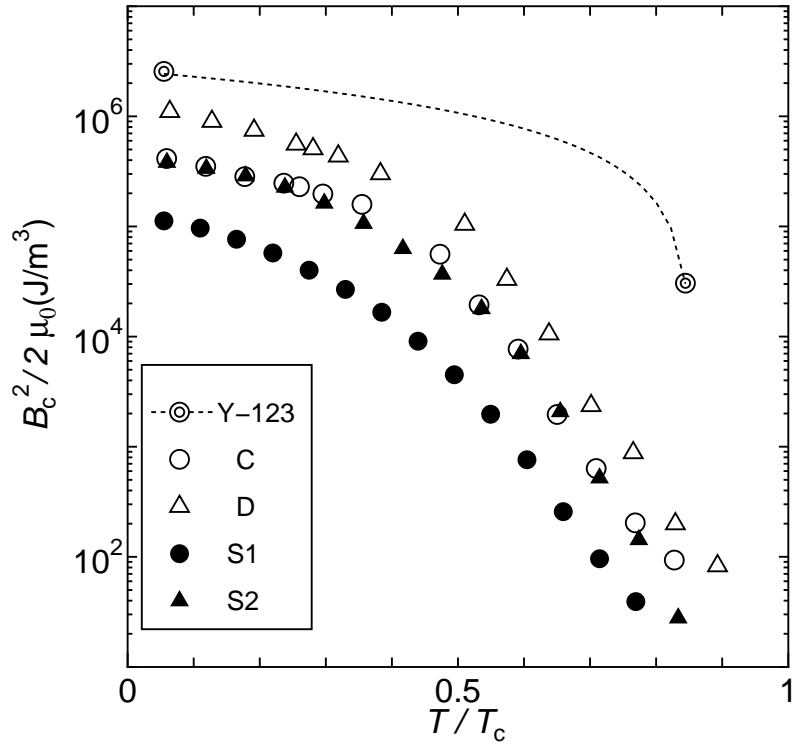


図 3.25 試料 S1 と試料 S2 の凝縮エネルギー密度の温度依存性。

3.1.7 熱力学的臨界磁界の温度依存性

図 3.26、3.27 にそれぞれ低温、高温における熱力学的臨界磁界 B_c の温度依存性を示す。図 3.26 から、低温では線形な温度依存性を示すのに対し、高温では図 3.27 より指数関数的な温度依存性を示していることがわかる。また図 3.26 において低温での特性を直線で近似し、外挿すると、 T_c よりも低い温度 T_c^* で B_c が 0 になっていることがわかる。試料 S1、S2 に関しても図 3.29、図 3.30 に示すように、同様な結果が得られた。これらの結果から低温と高温ではブロック層の超伝導性が異なっていると考えられる。

これはあたかもブロック層が臨界温度 T_c^* を有するかのような振る舞いに見えるがこの物理的な根拠は明らかではない。一方、 T_c^* 以上の温度では、ブロック層が絶縁的に振る舞い、超伝導層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、これにより温度の上昇と共に指数関数的に減少したものと考えられる。

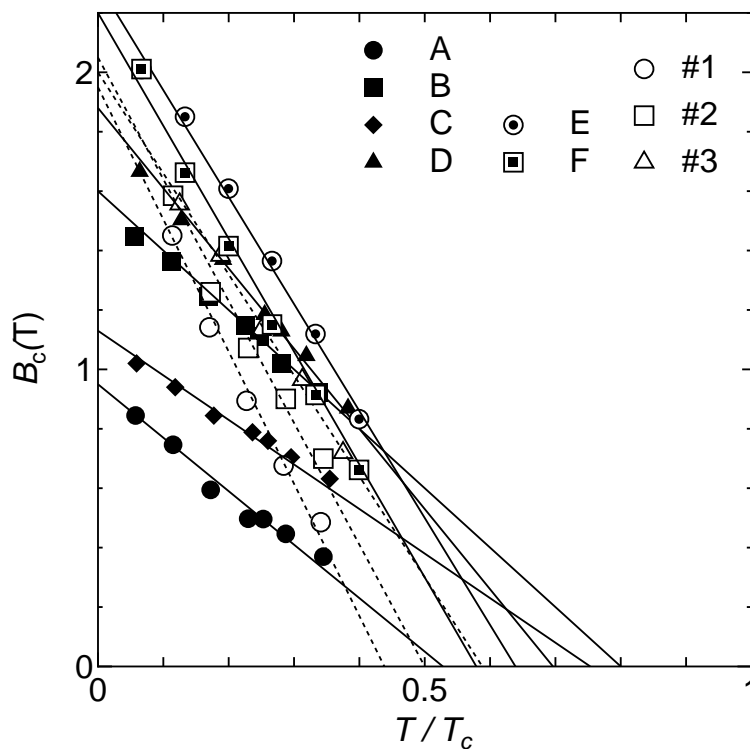


図 3.26 低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。

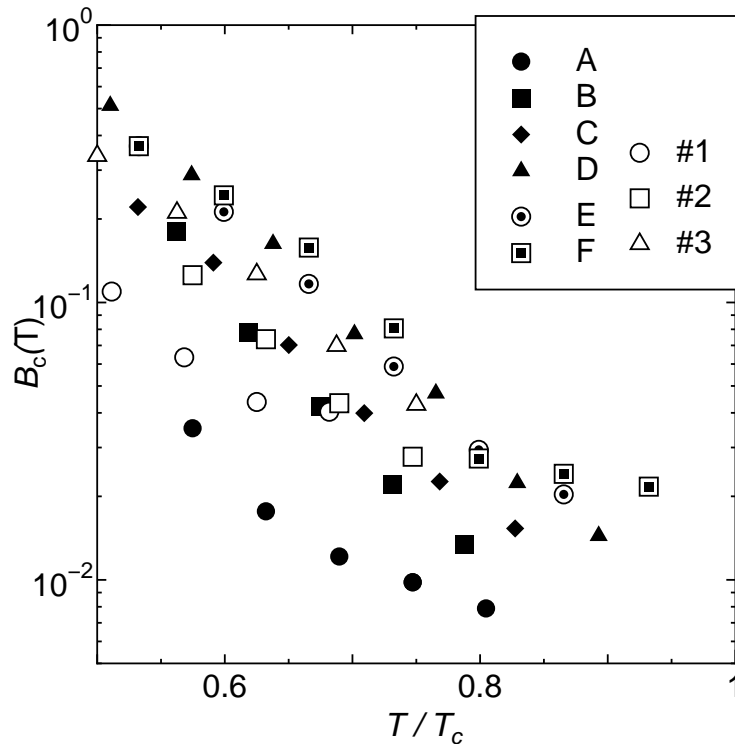


図 3.27 高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。

ここで T_c^* と異方性パラメータの関係を図 3.28、図 3.31 に示す。図 3.28 を見ると、試料 A~F と試料 #1~#3 とでは異なる傾向が見られる。FZ 法で作製された試料 A~F は最適ドープ状態で最も T_c^* が高く、それから外れるにつれて減少する傾向が見られる。これは最適ドープ状態で最も $a-b$ 面内の組織が均一で、それから外れるにつれて組織が不均一になっていくことが原因であると考えられる。KCl フラックス法で作製された試料 #1~#3 や同じ FZ 法で作製された試料でも、定比組成に近い試料 S1、S2 にはそのような傾向は見られず、このことから、これらの試料は試料 A~F と試料の状態が異なっているのではないかと考えられる。

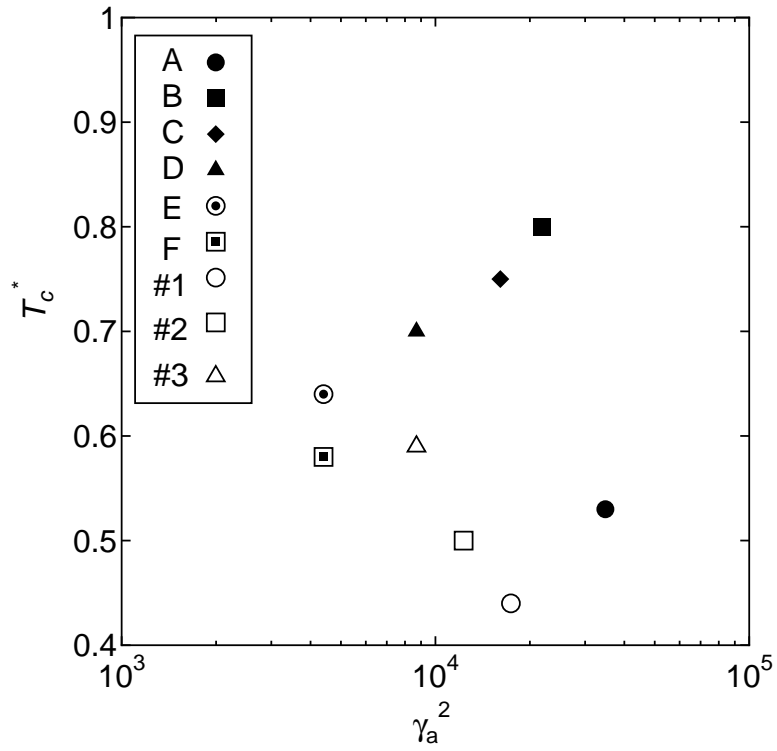


図 3.28 T_c^* の異方性パラメータ依存性。

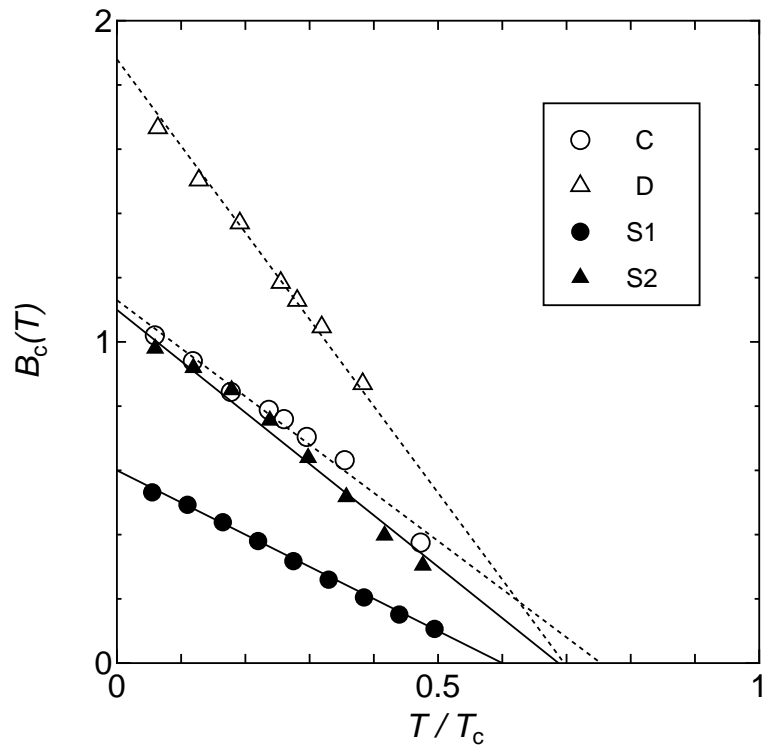


図 3.29 試料 S1 と試料 S2 の低温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。

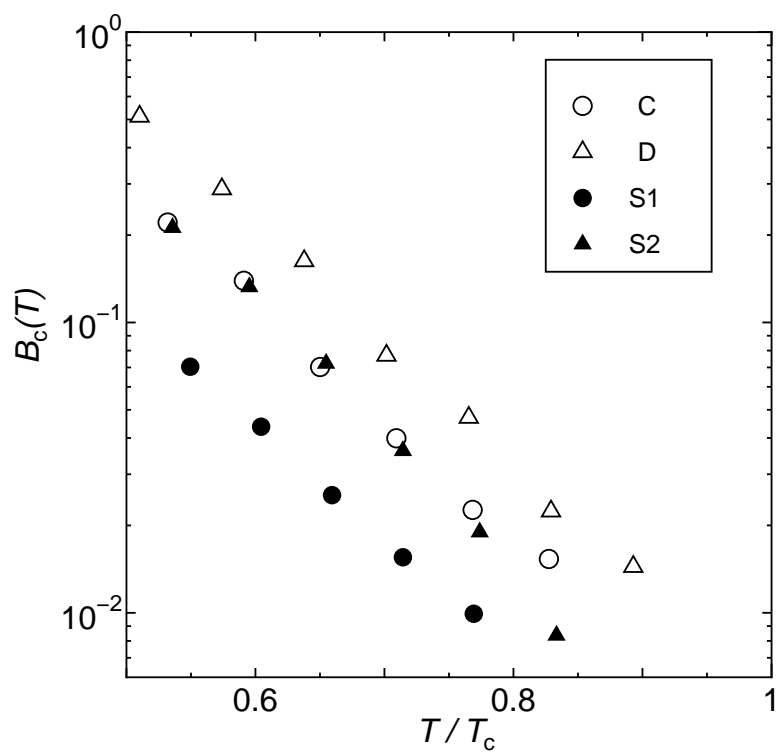


図 3.30 試料 S1 と試料 S2 の高温における熱力学的臨界磁界の温度依存性。

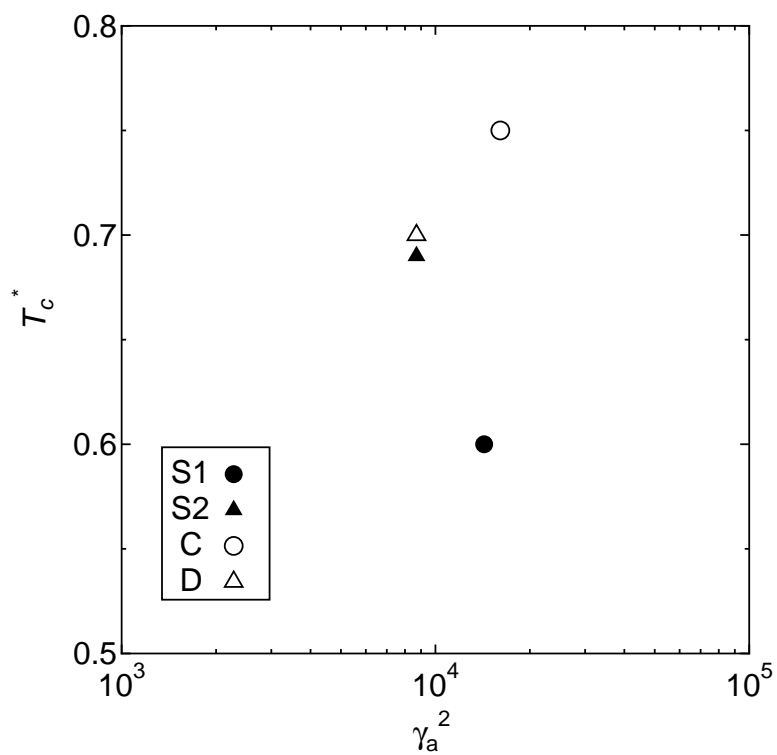


図 3.31 試料 S1 と試料 S2 の T_c^* の異方性パラメータ依存性。

第 4 章 結論と今後の課題

4.1 結論

4.1.1 異方性及びイオン種の影響

酸素ドーピングやPb置換により異方性を制御したBi-2212単結晶試料に、重イオンを照射し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評価した。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評価し、異方性や照射するイオン種の違いによる影響を調べた。その結果以下のような結論を得た。

- 臨界電流密度 J_c や不可逆磁界 B_i は照射するイオン種により傾向が異なり、コヒーレンス長より大きい半径を持つ柱状欠陥の方がより高い特性が得られ、特性向上に有効であることが明らかになった。
- 一般的に異方性の小さい試料ほど凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ が高い結果となり、予想と定性的に一致した。特に、強いオーバードープ状態である試料E、及びPb置換した試料Fは低温ではY-123に近い凝縮エネルギー密度が得られた。しかしY-123の値を超えることはできなかった。
- 熱力学的臨界磁界の温度依存性は低温度領域では線形であるのに対し、高温では指数関数的な温度依存を示した。これはブロック層の超伝導性が変化したことによるものだと考えられる。

⇒ 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ることで磁束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示す結果となった。

4.1.2 定比組成試料の結果

また定比組成に近い試料について同様に評価し、従来の試料の中で異方性の近い試料の結果と比較した結果、以下のような結果が得られた。

- 低磁界における臨界電流密度特性や凝縮エネルギー密度は定比組成に近い試料よりも従来の試料の方が高い結果であったが、高磁界における臨界電流密度特性が大きく向上していた。
- 照射により J_c が向上したが、従来の試料に比べ増加の割合は小さかった。Au イオンにより生成される柱状欠陥のサイズがI イオンによるものと同程度と考えられていたのが、実際はAu イオンの方が若干小さかったのではないかと考えられる。

これらの結果より、定比組成に近づけることで特に高温・高磁界下における特性が改善されており、この条件下で従来よりも高いポテンシャルを示した。

4.2 今後の課題

今回、定比組成にI イオンと同程度のサイズの柱状欠陥ができるAu イオンを照射したが、 J_c の向上の割合の結果より、実際はI イオンよりも若干小さいサイズの柱状欠陥であったと考えられる。そのため、従来の試料と同じI イオンを同じ条件で照射することで、さらなる特性向上が期待できると考えられる。

また定比組成に近い試料は酸素ドーピングの最適条件が従来の試料と異なっており、今回評価した試料S2よりも弱いオーバードープ状態が最適とされている。酸素ドーピングが最適条件に近い試料によっても、さらなる特性向上が期待できると考えられる。

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。また、試料を提供して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教授に感謝致します。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) T. Matsushita, Physica C 217 (1993) p. 461
- 2) T. Matsushita, Physica C **243** (1995) 312–318.
- 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
- 4) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou: Physica C 357-360(2001)467-500
- 5) V. M. Vinokur, P. H. Kes and A. E. Koshelev, Physica C **168** (1990) 29–39.