

Bi-2223 単結晶超伝導体 の凝縮エネルギー密度

河合 真司

2007 年 2 月 23 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	磁束クリープ	3
1.3.1	磁束クリープ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	7
1.3.3	不可逆磁界	9
1.4	要素的ピン力の加算理論	11
1.5	超伝導体の次元性	12
1.6	本研究の目的	13
第 2 章	実験	14
2.1	試料	14
2.1.1	フラックス法	15
2.1.2	タンデム加速器	16
2.2	実験方法	17
第 3 章	結果及び考察	21
3.1	臨界電流密度の温度及び磁界依存性	21
3.2	不可逆磁界の規格化温度依存性	28
3.3	磁束クリープ・フローモデルによるフィッティング	30
3.4	熱力学的臨界磁界の規格化温度依存性	34
3.5	凝縮エネルギー密度	38
第 4 章	結論	40
4.1	結論	40

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 . . .	30

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	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	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	10
2.1	単結晶の拡大写真 (a) と試料の全体図 (b)	14
2.2	フラックス法の原理	17
2.3	四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	18
2.4	四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	19
3.1	試料 #1 AS におけるイオン照射前 (a) 、照射後 (b) の臨界電 流密度の磁界依存性	22
3.2	試料 #1 1atm におけるイオン照射前 (a) 、照射後 (b) の臨界 電流密度の磁界依存性	23
3.3	試料 #2 AS におけるイオン照射前 (a) 、照射後 (b) の臨界電 流密度の磁界依存性	24
3.4	試料 #2 1atm におけるイオン照射前 (a) 、照射後 (b) の臨界 電流密度の磁界依存性	25
3.5	試料 #2 10atm におけるイオン照射前 (a) 、照射後 (b) の臨界 電流密度の磁界依存性	26
3.6	不可逆磁界の規格化温度依存性	29
3.7	試料 #1 AS の実験値と理論値のフィッティング	31
3.8	試料 #1 1atm の実験値と理論値のフィッティング	31
3.9	試料 #2 AS の実験値と理論値のフィッティング	32
3.10	試料 #2 1atm の実験値と理論値のフィッティング	32

3.11	試料 #2 10atm の実験値と理論値のフィッティング	33
3.12	熱力学的臨界磁界 B_c の規格化温度依存性	35
3.13	熱力学的臨界磁界 B_c のフィッティング	35
3.14	熱力学的臨界磁界 B_c の温度依存性	37
3.15	凝縮エネルギー密度の温度依存性	39

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) によって 4 K 付近の温度で水銀の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 (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。高温酸化物超伝導体において、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。高温酸化物超伝導体としては Y 系、Bi 系、Tl 系、Hg 系などが知られている。

現在注目されている高温酸化物超伝導体の中でも応用の可能性が高いと考えられているのが Bi 系超伝導体である。Bi 系超伝導体は 2 次元的な結晶構造のために、圧延や熔融凝固などの極めて単純な機械的処理により容易に配向し、Y 系に比べて結晶粒間の電流密度が小さくなるという不都合が生じにくい。すなわち、弱結合の問題が小さいという利点がある。このような利点は線材化を行うにあたって圧倒的に有利である。この Bi 系の酸化物超伝導体で最初に発見されたのは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201) であったが、 T_c が 10 K 程度 (後に 30 K に上昇) と極めて低くあまり注目されなかった。しかし、後に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) の組織を持つ、それぞれ T_c が 90 K の低温相と T_c が 115 K の高温相が発見されたことで着目を浴びるようになった。また Bi-2212 はキャリアーの濃度によって T_c が大きく変化し、酸素アニールや元素置換による最適化によって

100 K 近いものも得られている。一方、Bi-2223 は Pb を添加することによって初めて単相が得られ 110 K でゼロ抵抗が確認されるようになったものである。よって、線材には Pb を添加した (Bi,Pb)-2223 が用いられている。

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であり、その実体は超伝導体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。

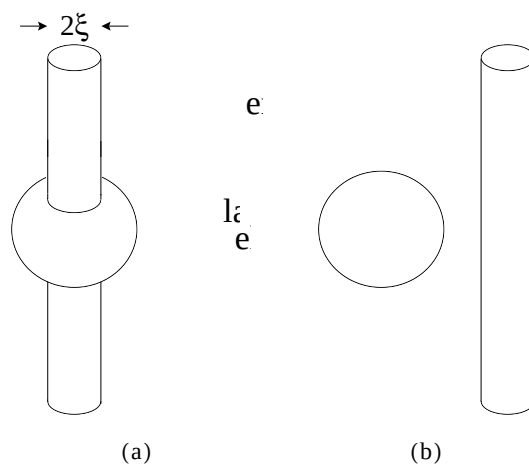


図 1.1. 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置

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、 F_p を大きくする必要があり、そのためには個々の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、そしてその結果どれだけ J_c を改善させることができるの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。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。

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・ポテンシャルの中で振動しており、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。その結果ピンニングによる超伝導電流は時間とともに減少する。こうした現象を磁束クリープという。高温になると熱振動がより激しくなるため電流の減衰が著しくなり、 J_c がゼロになってしまう場合もある。 J_c がゼロとなる不可逆磁界については 1.3.3 項で述べる。

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

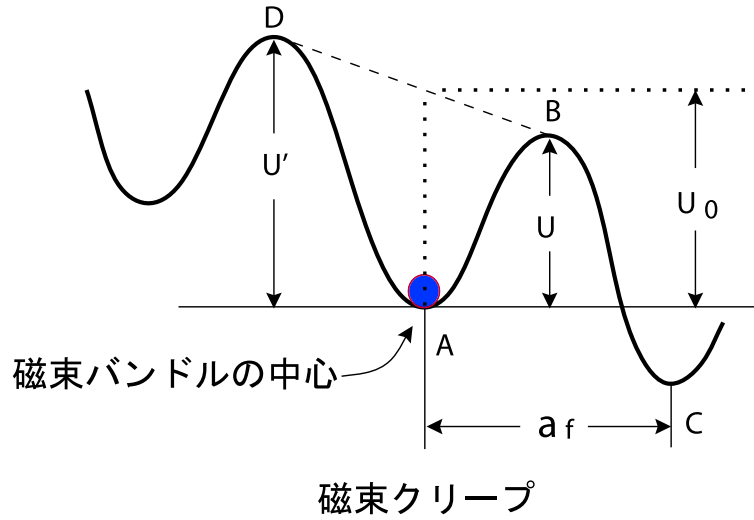


図 1.2. 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係

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 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。

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、 $f = JB V$ 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、

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

の関係が得られる。これより (1.1) 式は

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

と表すことができる。

1.3.1 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

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

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

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

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

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

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

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

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 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

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

で与えられる。ここで E' は磁束クリープとフローによって決まる局所的な電界である。

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

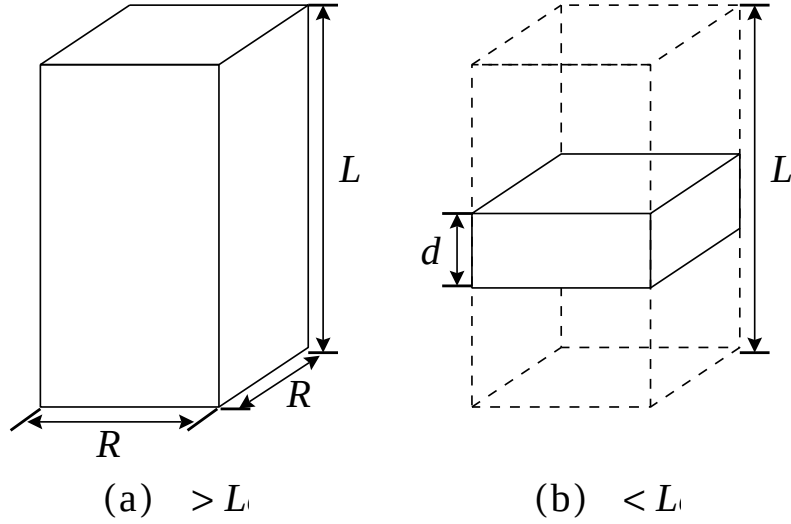


図 1.3. 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図

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

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¹⁾、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

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

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 $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ 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³⁾。

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

$$V = d R^2 \quad (1.31)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

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

となる⁴⁾。

1.3.3 不可逆磁界

一般に欠陥つまりピンを含んでいる第2種超伝導体では、外部磁界が下部臨界磁界 B_{c1} を越えて磁束線が超伝導体内に侵入すると、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。

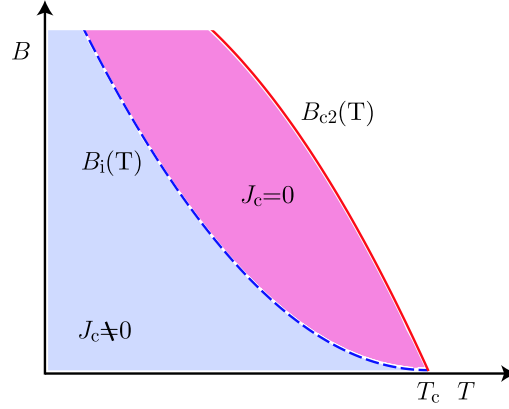


図 1.4. 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

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。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。(1.1) 式において第 2 項を無視し、また $J = J_c = 0$ の極限で $U = U_0$ であることを考慮すると

$$E_c = Ba_f \nu_0 \exp \left(-\frac{U_0}{k_B T} \right) \quad (1.33)$$

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。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、(1.12) 式と (1.30) 式を (1.33) 式に代入すると

$$\frac{B_i^{1/2}}{(B_i + B_0)^{\gamma-1}} = \left(\frac{K_1}{T} \right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^m \left(1 - \frac{B_i}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.34)$$

となる。ここで

$$K_1 = \frac{0.835g^2 A^{1/2}}{\zeta^{3/2} \log(B_i a_f \nu_0 / E_c)} \quad (1.35)$$

である。一方、 d が L より小さい場合も同様に、(1.12) 式と (1.32) 式を (1.33) 式に代入して

$$\frac{B_i^{1/2}}{(B_i + B_0)^{\gamma-1}} = \frac{K_2}{T} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m \left(1 - \frac{B_i}{B_{c2}}\right)^2 d \quad (1.36)$$

となる。ここで

$$K_2 = \frac{4.23g^2 A}{\zeta \log(B_i a_f \nu_0 / E_c)} \quad (1.37)$$

である。

1.4 要素的ピン力の加算理論

超伝導体の c 軸に平行に重イオンを照射することにより導入した柱状欠陥が超伝導体を貫通し、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 、縦方向の長さ、すなわち c 軸方向の超伝導体の厚さを t 、 a - b 平面内のコヒーレンス長を ξ_{ab} として

$$\begin{aligned} f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi_{ab} t; \quad \xi_{ab} < r_0 \\ &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r_0 t; \quad \xi_{ab} \geq r_0 \end{aligned} \quad (1.38)$$

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、すなわち c 軸方向の超伝導体の厚さ t を用いて $N_p = B_\phi / t\phi_0$ 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。ピンが効き始めるのは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、ピンとして働く面積は $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2$ なので、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

$$N'_p = \frac{\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B B_\phi}{t\phi_0^2} \quad (1.39)$$

となる⁵⁾。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

$$F_{p0} = J_{c0}B = \eta N'_p f_p \quad (1.40)$$

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

$$\eta = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (1.41)$$

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

$$\alpha = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.42)$$

である⁶⁾。よって (1.40) 式は

$$J_{c0} = \frac{\eta \pi^2 R^3 B_\phi B_c^2}{4\mu_0} \quad (1.43)$$

となる。ただし、 R^3 は

$$\begin{aligned} R^3 &= r_0 (r_0 + \xi_{ab})^2; \quad \xi_{ab} > r_0 \\ &= \xi_{ab} (r_0 + \xi_{ab})^2; \quad \xi_{ab} < r_0 \end{aligned} \quad (1.44)$$

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⁵⁾。

ここで、(1.43) 式の J_{c0} は磁界に依存していない。実際に (1.43) 式は臨界電流密度が磁界に依存しない低磁界において実験結果との比較から凝縮エネルギー密度を求めている。

1.5 超伝導体の次元性

高温超伝導体は超伝導層 (CuO_2 面) とブロック層が交互に積層した構造となっている。超伝導層は電気伝導率が高く主に超伝導電流が流れる。逆にブロック層は電気伝導率が低く、電氣的に絶縁層である。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いため、 c 軸方向に電流が流れにくくなっており、次元性が低く2次元的になっている。

Bi-2212 超伝導体の研究⁷⁾によれば、超伝導体の次元性が低い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という結果が得られている。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-2223 超伝導体は Bi-2212 超伝導体と比べると次元性が高いが、他の超伝導体よりはかなり低く、そのため凝縮エネルギー密度は小さいものになっていると予想される。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次元性が高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

これまで述べたように、Bi-2223 超伝導体は機械的に配向しやすく製造コストが安価であり、 T_c が高いことなどから広く線材として開発されている超伝導体であるが、臨界電流密度 J_c が十分な値にまで改善されていない。また、これまで単結晶の作製が難しかったため基礎的な知見が得られておらず、強いピンを導入することでどの程度 J_c を改善させることができるのか、つまり Bi-2223 超伝導体の本質的なポテンシャルがどの程度かということについては明らかにされていなかった。ピン力と密接な関係にある凝縮エネルギー密度が得られれば、Bi-2223 超伝導体が実際に応用が可能なポテンシャルを有しているかが明確になり、適した応用範囲なども明らかになると期待される。この凝縮エネルギー密度の見積もりは結晶間の弱結合がない単結晶に加え、理論計算を可能とするためにピンの形状が解っている必要がある。そして近年、Bi-2223 単結晶の作製が可能となったことから、単結晶試料に人工的にサイズ・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を定量的に評価することが可能になった。それにより河野らの研究で、酸素アニールを行った Bi-2223 単結晶の凝縮エネルギー密度は低温において Y-123 の値に迫り、高いポテンシャルを有する超伝導体であることが明らかになった⁸⁾。

本研究では酸素アニールの影響をより明確にするために、酸素アニール条件を更に変えることで、キャリアのドーピング状態の違う Bi-2223 単結晶試料を用意した。これらの試料には以前の Bi-2223 単結晶試料と同様に Au 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。その結果を Y-123⁹⁾、Bi-2212 の結果⁷⁾ や従来の試料と比較し、酸素アニール処理の及ぼす影響を議論することを目的とする。

第 2 章 実験

2.1 試料

本実験では以前作製した試料 #0⁸⁾に加えて、試料 #1、試料 #2 を用意した。これら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 単結晶試料であり、KCl フラックス法¹⁰⁾で作成されている。なお Bi サイトの約 15% を Pb で置換している。

個々の単結晶のサイズは典型的に #0 は $80\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、#1 と #2 は $100\sim 200\text{ }\mu\text{m} \times 100\sim 200\text{ }\mu\text{m} \times 2.2\text{ }\mu\text{m}$ である。また c 軸は広い面に対して垂直に配向している。このような単結晶が約 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の Al 基板上に #0 は約 100 ~ 200 個、#1 と #2 は約 50 ~ 100 個存在する。図 2.1 (a) に #0 の単結晶の拡大写真、(b) に試料の全体図を示す。試料 #0 AS と #1 AS と #2 AS はアニール処理を施していない as-grown 試料であり、試料 #0 1atm は 1 気圧酸素アニール (350°C 、24 時間) 処理、試料 #1 1atm と #2 1atm は 1 気圧酸素アニール (450°C 、24 時間) 処理、試料 #0 500atm は 500 気圧酸素アニール (450°C 、48 時間) 処理、#2 10atm は 10 気圧酸素アニール (350°C

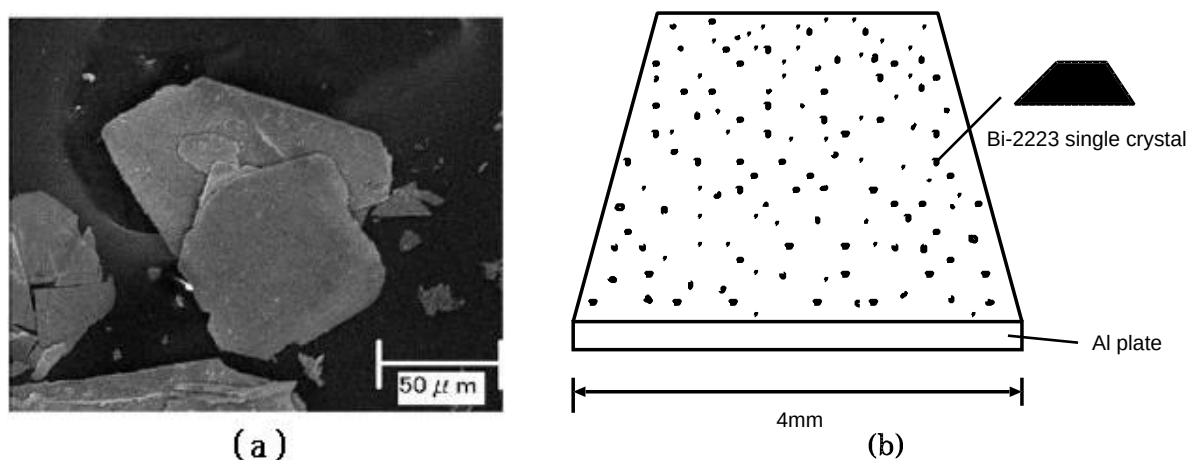


図 2.1. 単結晶の拡大写真 (a) と試料の全体図 (b)

、48時間) 処理をそれぞれ行っている。これらの試料の中でナンバーが同じ物は、同時期に作製された試料である事を表している。そして試料 #0 AS の T_c は 107.6 K、#0 1atm は 106.8 K、#0 500atm は 106.0 K であり、試料 #1 AS の T_c は 107.5 K、#1 1atm は 106.9 K であり、試料 #2 AS の T_c は 107.1 K、#2 1atm は 106.7 K、#2 500atm は 104.7 K であった。同じ気圧で酸素アニールを行った試料の T_c は再現性があり、気圧を高くすればするほど試料の T_c が低くなる傾向がみられた。これは高気圧条件で酸素アニール処理を行うほど、単結晶にドーピングされる酸素量が増し、オーバードープ状態になっているためである。

これら全ての試料に対して日本原子力研究所のタンデム加速器で重イオン照射を行った。照射したのは Au イオンで c 軸と平行に 180~320 MeV のエネルギーで照射したが、この場合、イオンの透過距離は約 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約 5 nm である。単結晶の厚さが 1 または 2.2 μm 程度なので、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 は各試料とも 1 T であり、これより円柱状欠陥の間隔は約 50 nm 程度となっている。照射により各試料とも T_c が約 3~4 K 低下した。通常、照射によって試料内の酸素が逃げ出し、最適ドーピング状態に近づくことで T_c は向上すると考えられるが、この T_c が低下したことに関しては、酸素が逃げ出した影響以上に、重イオン照射により試料の一部が破壊されたことによる影響が大きかった為であると考えられる。試料の諸元をまとめたものを表 2.1 に示す。

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。KCl フラックス法とは物質 A、物質 B (フラックス) の他に KCl を加えた方法である。本研究で用いた試料はフラックス、(Bi,Pb)-2223 パウダー、そして KCl は 1:(0.01 ~ 0.1):4 の重量比で混合されており、直径約 6 cm のアルミナ

表 2.1 試料の諸元

試料	アニール条件	照射前 $T_c(K)$	照射後 $T_c(K)$
#2 AS	アニール処理なし	107.1	103.7
#2 1atm	350°C 48 時間 1 気圧 O_2	106.7	102.9
#2 10atm	350°C 48 時間 10 気圧 O_2	104.7	99.6
#1 AS	アニール処理なし	107.5	104.1
#1 1atm	350°C 48 時間 1 気圧 O_2	106.9	105.2
#0 AS	アニール処理なし	107.6	104.2
#0 1atm	350°C 24 時間 1 気圧 O_2	106.8	103.3
#0 500atm	450°C 48 時間 500 気圧 O_2	106.0	101.8

るつぼ中において 845°C で 100 時間焼成された。

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。

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

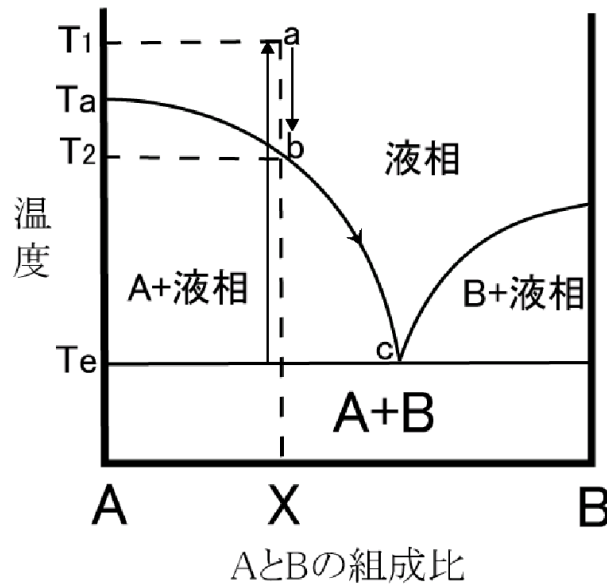


図 2.2. フラックス法の原理

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中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-2223 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

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。

直流磁化測定では、ある一定温度で試料の広い面に垂直すなわち c 軸に平行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、磁気モーメントを測定することにより、ヒステリシス曲線を得る。ある磁界における磁気モーメントのヒステリシス

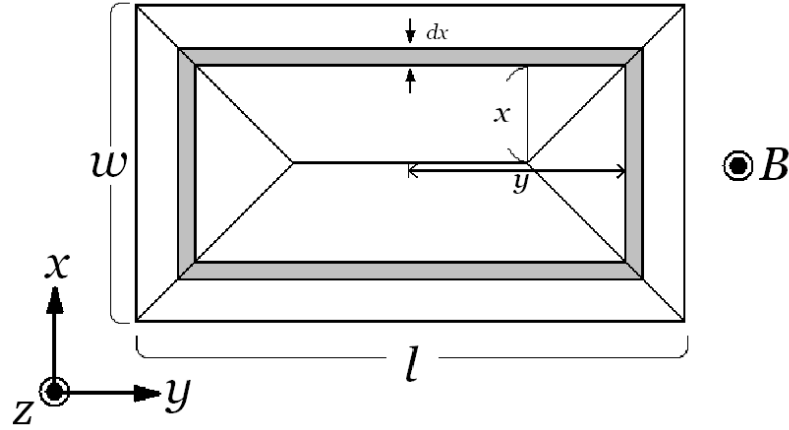


図 2.3. 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

の幅 Δm 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、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、広い面に垂直な方向を z 軸とし、試料の中心を原点とする。四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、中心から $x \sim x+dx$ の位置を流れる電流のパターンは図 2.3 のようになる。この線素の z 軸方向のサイズを dz とすると、この部分を流れる微小電流は $dI_c = J_c dx dz$ である。さらに幅 dx の帯に囲まれた領域の面積 S は

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

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 $dm = S dI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$m = \int dm$$

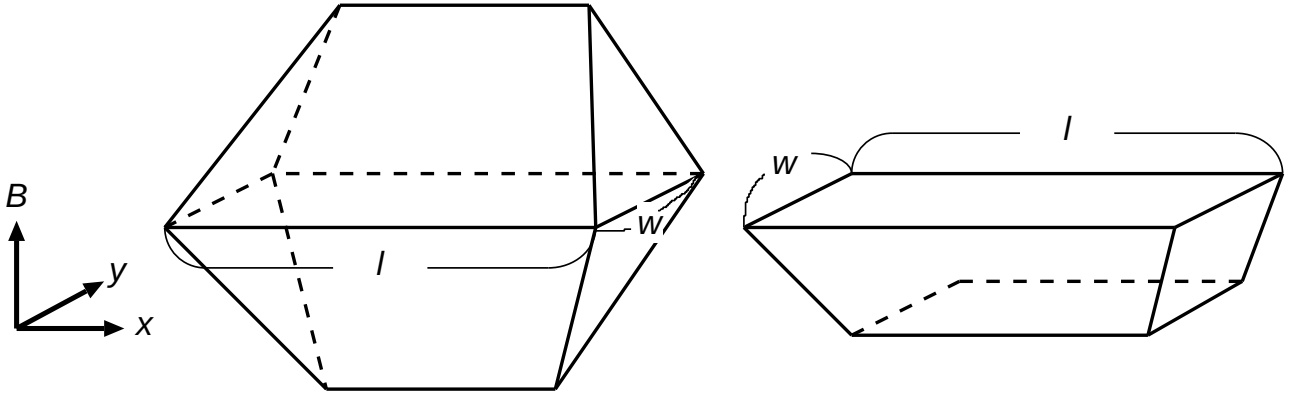


図 2.4. 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布

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

となる。ただし、 t は磁界の方向の試料の厚みである。これを計算すると

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

となる。

図 2.4 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気モーメントのヒステリシスの幅 Δm はその 2 倍となる。すなわち、

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

となり、これから J_c が評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁気モーメント m 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。

$$m[\text{Am}^2] = m[\text{emu}] \times 10^3 \tag{2.5}$$

しかしながら、(2.4) 式は単一の物についての式であり、本研究で用いた Bi-2223 単結晶試料には適用することができない。そのため試料中の単結晶すべてについて、単結晶の形状を直方体と仮定し単結晶の長さ a_i と幅

b_i を計測する。 a_i 、 b_i ($a_i > b_i$) とはそれぞれ i 番目の単結晶の長さ、幅である。そして以下のように式を拡張した。ただし、すべての単結晶において J_c と t は一様であるとしており、 t は 2.2×10^{-6} m として計算した。

$$\Delta m = \left(\sum_{i=1}^n K_i \right) J_c \quad (2.6)$$

ただし、 K_i は次の式で与えられる定数である。

$$K_i = \frac{(3a_i - b_i) b_i^2 t}{6} \quad (2.7)$$

このように式を拡張して J_c を求めた。

不可逆磁界は J_c が 1.0×10^8 A/m² となる磁界で定義した。

第 3 章 結果及び考察

3.1 臨界電流密度の温度及び磁界依存性

測定された磁気モーメントのヒステリシス曲線の解析から得られた、試料 #1 AS、#1 1atm の照射前および照射後の 5 K ～ 90 K の各温度における J_c の磁界依存性をそれぞれ図 3.1、図 3.2 に示す。同様に試料 #2 AS、#2 1atm、#2 10atm についての結果をそれぞれ図 3.3、図 3.4、図 3.5 に示す。

照射前の各試料で比較すると、5 K、0.1 T の時に試料 #1 AS は $J_c = 2.0 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #1 1atm は $J_c = 2.8 \times 10^{10}$ A/m²、そして試料 #2 AS は $J_c = 2.2 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #2 1atm は $J_c = 2.4 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #2 10atm は $J_c = 2.0 \times 10^{10}$ A/m² という結果が得られた。どちらの試料も、AS と 1atm を比較すると J_c が向上していることが分かる。この J_c の向上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。また、試料 #2 10atm は他の試料に比べて J_c が低い。この原因としては、酸素アニール処理による酸素のドーピング量が Bi-2223 の適正値を超えたためではないかと考えられる。しかし、河野らによる研究において、500atm の酸素アニール処理をした試料 #0 500atm は、試料 #0 1atm よりも J_c が向上している⁸⁾。現時点では用意した高気圧酸素アニールを行った試料の絶対数が少ないため、試料の作製過程などによる個々の性能誤差の影響も考慮する必要も出てくるため、今後用意するサンプルの結果を詳しく検討することにする。どちらにせよ、これらの J_c の値は実際に開発されている Bi-2223 線材よりも高い値であり、Bi-2223 超伝導体は特に低温、低磁界領域で高いポテンシャルを秘めていることがわかった。

また全ての試料が、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、 J_c が 2 倍程度増

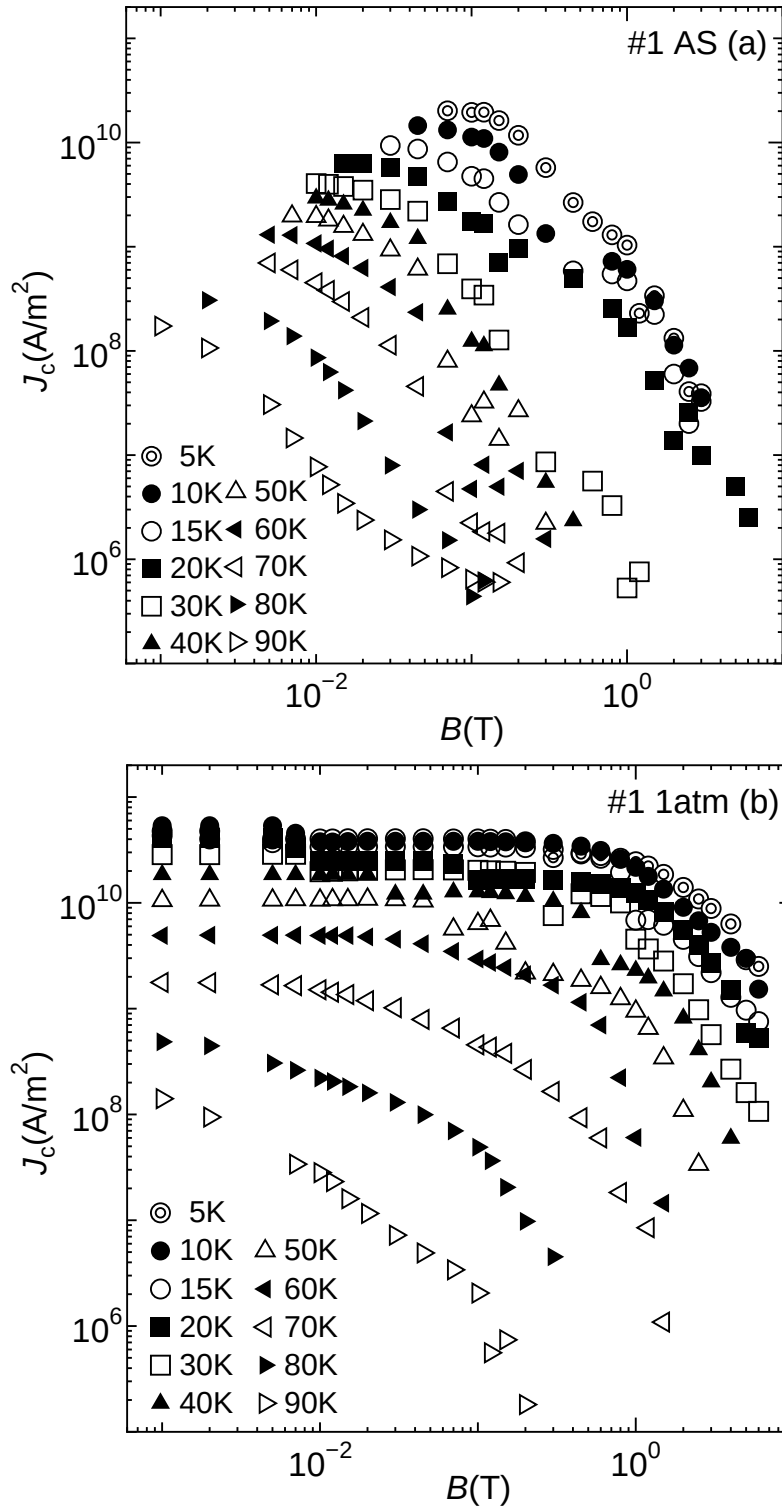


図 3.1. 試料 #1 AS におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

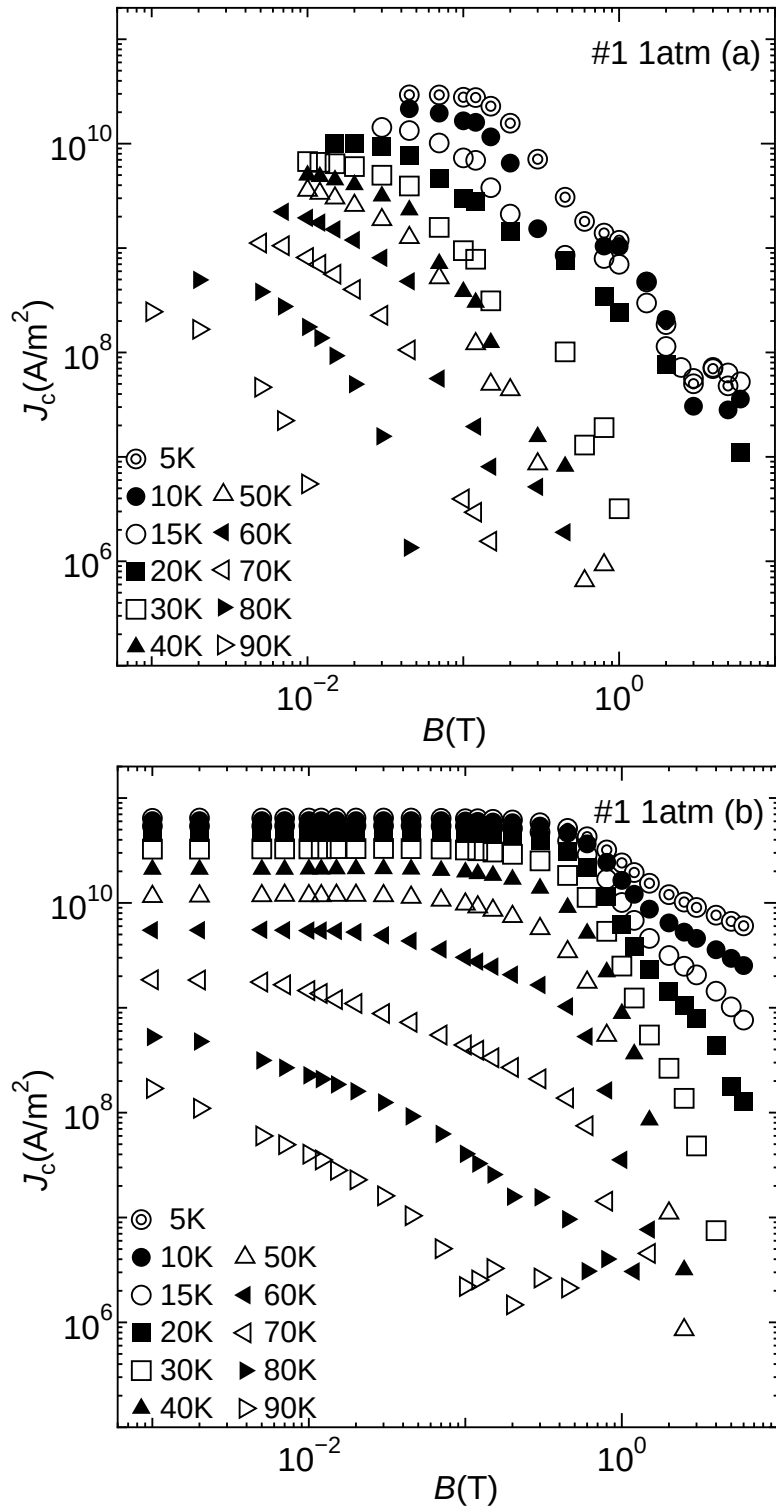


図 3.2. 試料 #1 1atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

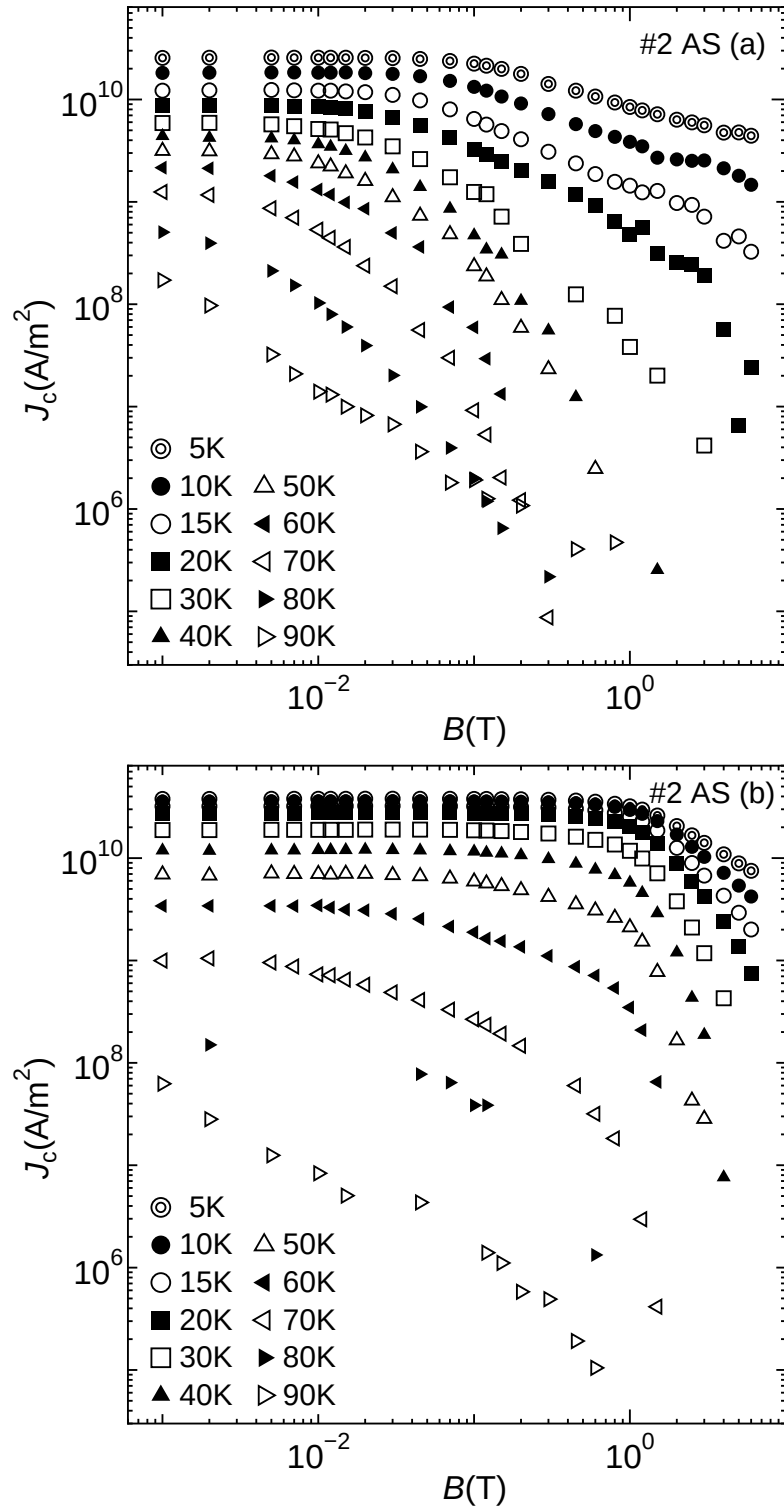


図 3.3. 試料 #2 AS におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

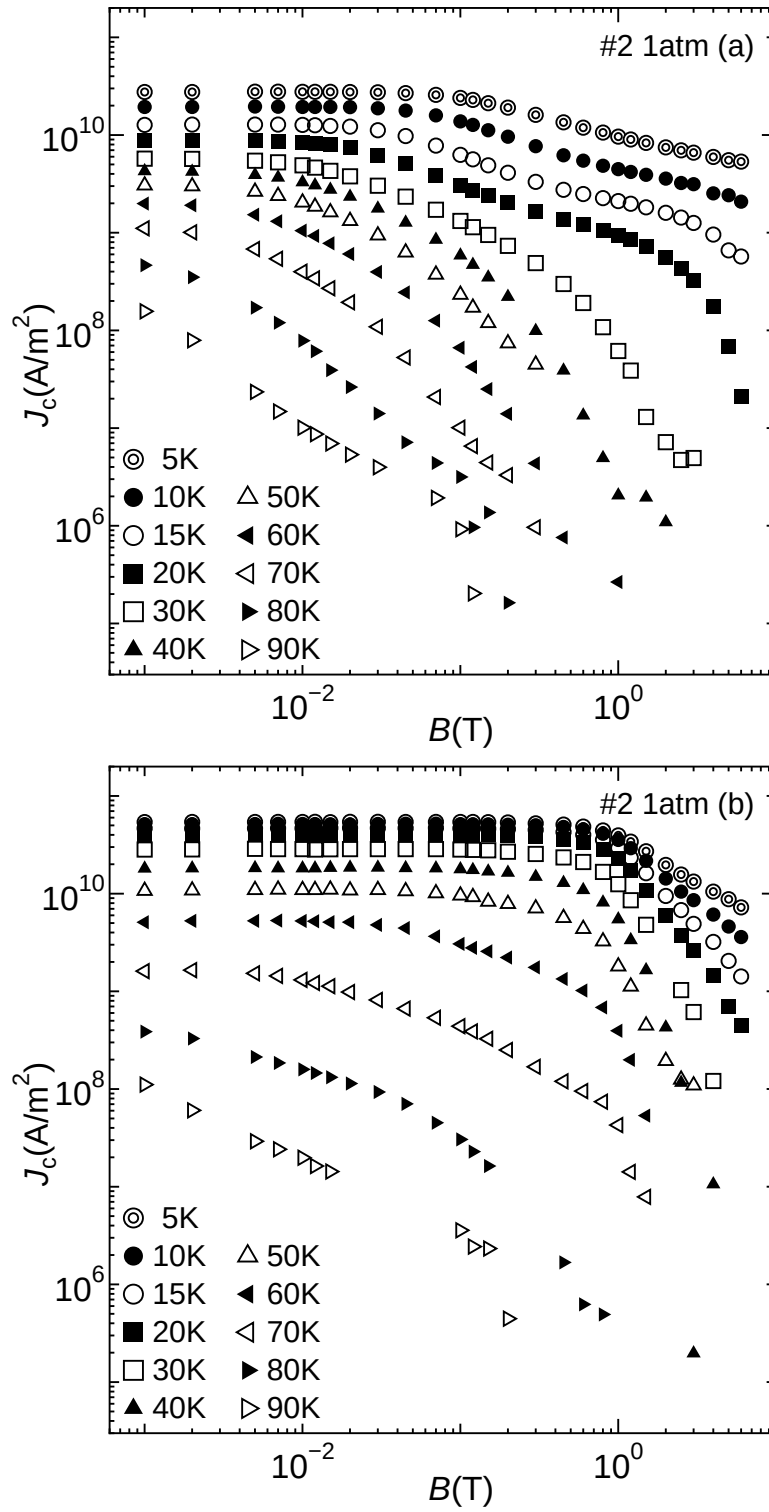


図 3.4. 試料 #2 1atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

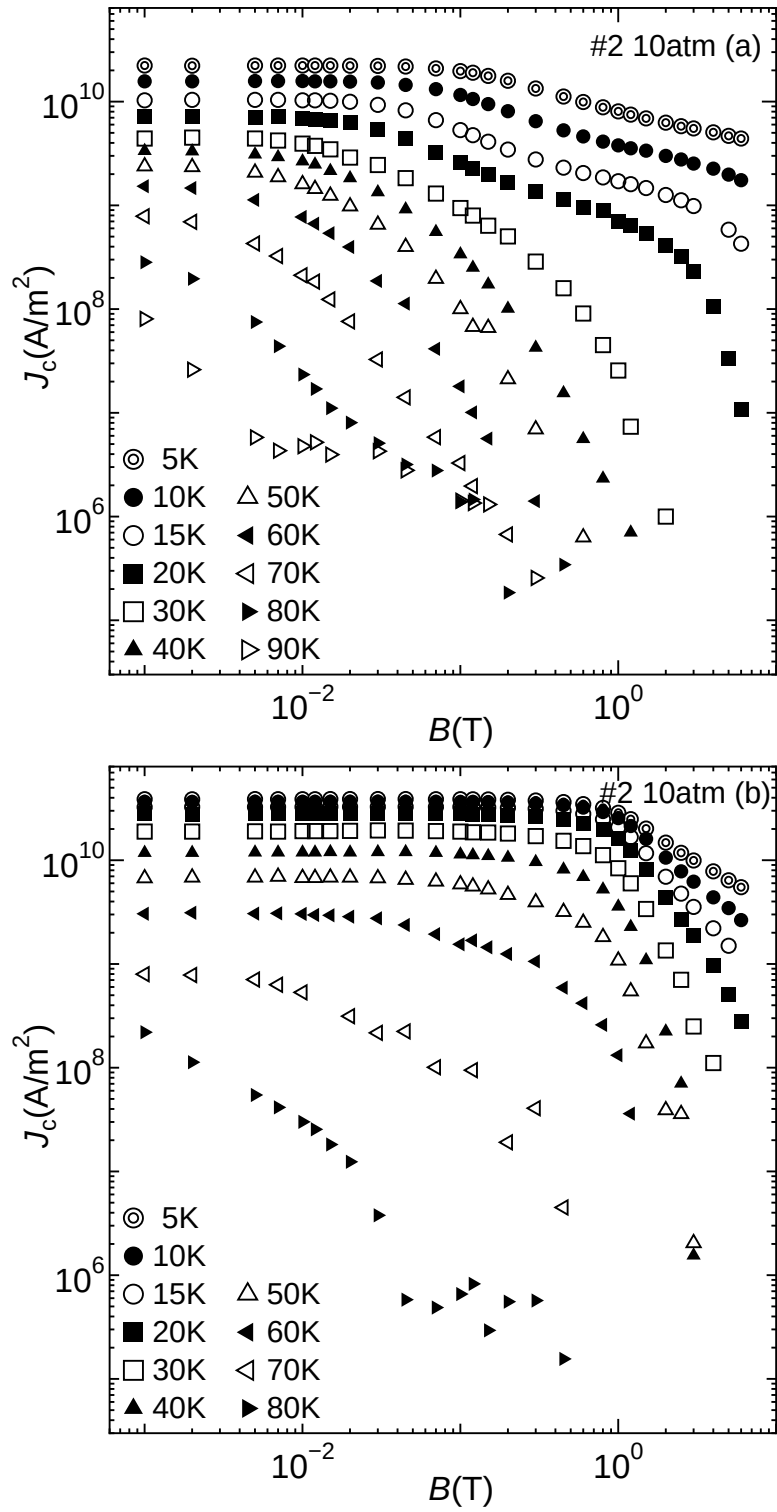


図 3.5. 試料 #2 10atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

加しているという結果が得られた。このことより、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。

次に、照射後の 5 K、0.1 T における J_c は試料 #1 AS では $J_c = 4.0 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #1 1atm では $J_c = 6.4 \times 10^{10}$ A/m² となっており、高気圧で酸素アニールをすることにより J_c が向上する結果が出ているが、試料 #2 の結果をみると、試料 #2 AS は $J_c = 3.8 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #2 1atm は $J_c = 5.4 \times 10^{10}$ A/m²、試料 #2 10atm は $J_c = 3.9 \times 10^{10}$ A/m² となっており、酸素アニール処理を行う気圧が 1atm から 10atm になることで、 J_c が低下することが分かった。これはイオン照射前においても同様の結果が得られている。また、河野らによる研究において、500atm の酸素アニール処理をした試料 #0 500atm は照射により J_c が低下していた⁸⁾ が、今回用意した 10atm の酸素アニールをした試料においては、照射による J_c の低下はみられなかった。

続いて、先ほど照射により 2 倍程度 J_c が向上したと述べたが、この照射前と照射後における J_c の向上する割合を試料別に詳しく調べてみると、試料 #1 AS は 2.0 倍、試料 #1 1atm は 2.8 倍、試料 #2 AS は 1.7 倍、試料 #2 1atm は 2.3 倍、試料 #2 10atm は 2.0 倍という結果が得られた。どちらも 1atm で酸素アニール処理を行った試料が照射による J_c の向上が高いことが分かる。まだ J_c を向上するための最適なドーピング条件は分からないが、これにより、1atm 付近での酸素アニールが最適なドーピング条件に近いのではないかと考えられる。

通常、最適なドーピングとは最も T_c が高い状態にあることを言う。しかし、ここでは必ずしもそうであるとは限らない。例えば T_c は CuO₂ 面のキャリア密度が影響するが、 J_c や熱力学的臨界磁界 B_c はブロック層のキャリア密度に関与する。この二つの点から総合的に議論する必要がある、アニール条件を 1atm とした試料が最適なドーピング条件に近いとしている。

3.2 不可逆磁界の規格化温度依存性

不可逆磁界 B_i の規格化温度依存性を図 3.6 に示す。ここで、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。

照射前の結果を試料 #1、#2 において比較すると、ほぼ全温度領域において 1atm の酸素アニールを行った試料が最も高い値を得る結果となった。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。しかし、試料 #2 10atm において、 B_i は J_c と同様に、試料 #2 1atm と比べて低い値を取ることが分かった。

照射後では全試料の J_c が照射により向上したことから、ほぼ全温度領域において照射前に比べ B_i が向上していた。試料 #1 AS と #1 1atm を比較すると、 J_c は試料 #1 1atm の方が高い値を取っていたが、 B_i は #1 AS に比べて低くなるという結果が得られた。また、試料 #2 AS と #2 1atm、#2 10atm を比較すると、低温では差がみられず、 T_c 近傍では #2 10atm が低くなるという結果が得られた。また、以前作製した試料 #0 500atm では J_c は照射により低下したが、高温側では B_i は向上するという結果が得られている⁸⁾。

これらのことから酸素アニール処理によって試料の高温側における超伝導体の次元性が改善されることで、照射前では顕著に違いが現れるが、照射後においては B_i の酸素アニール処理による影響は少ないと考えられる。これは高気圧でアニールするほど、重イオン照射後に向上する B_i の伸び幅が減っていくことを示している。

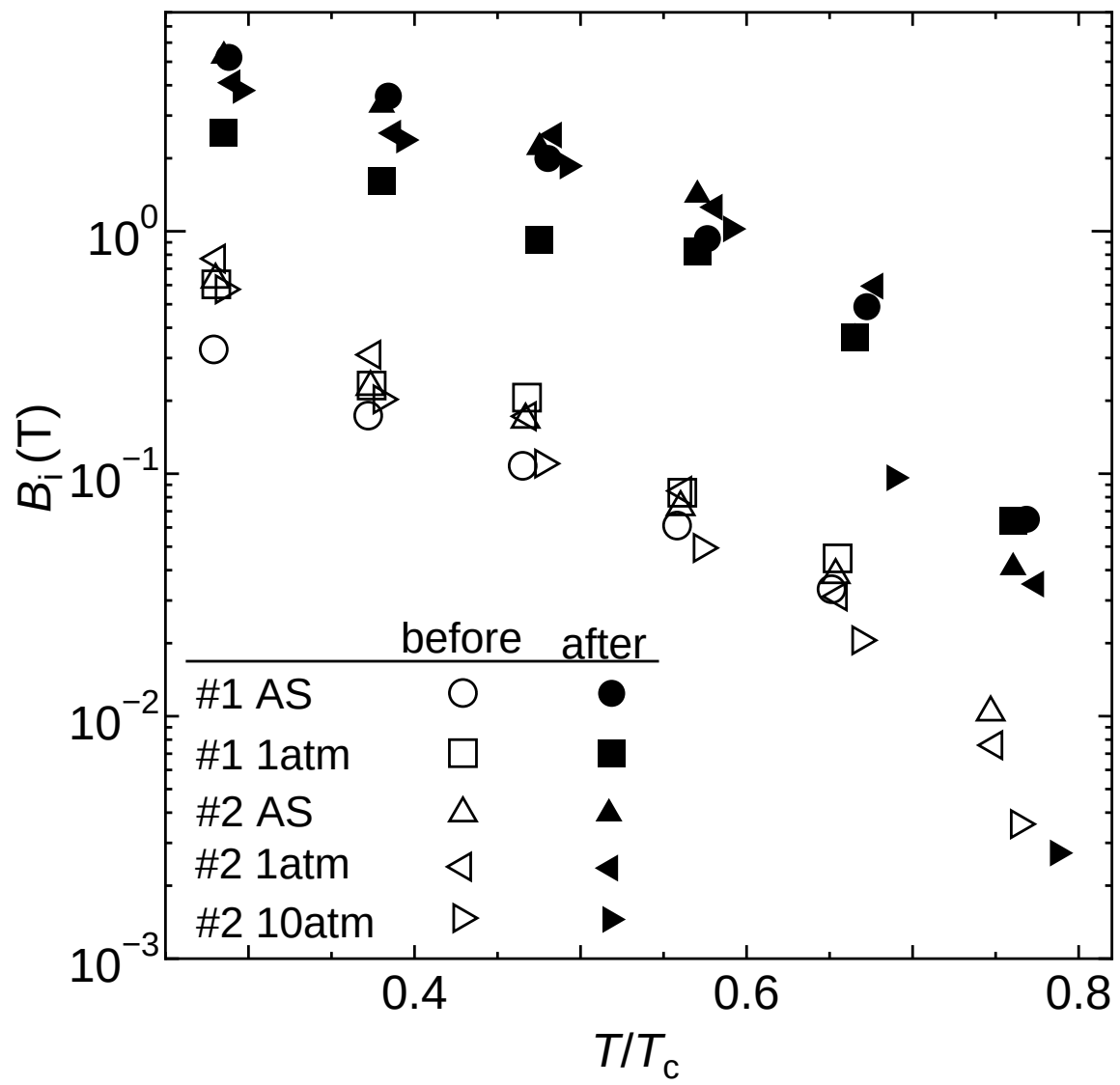


図 3.6. 不可逆磁界の規格化温度依存性

3.3 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の値を仮定して、1.3 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 - 電流密度特性を求め、実験結果に対応させるフィッティングを行った。臨界電流密度を求める電界基準 E_c は 2.0×10^{-8} V/m とした。各パラメーターの値は (1.12) 式で、 J_c の理論値が実験値と合うように調整した。 $B_{c2}(0)$ は 50 T とした。なお 30 K 付近で (1.12) 式中の $A_m (1 - T/T_c)^m$ の温度依存性が異なっていたので、2 つの温度領域に分けてフィッティングした。20 K 以下の領域では 10 K、0.01 T での理論結果と実験結果が合うように、30 K 以上では 40 K、0.01 T での理論結果と実験結果が合うようにフィッティングした。このように低磁界のみでフィッティングを行っているので磁界依存性を表す γ は全ての試料、温度領域でゼロとした。各試料の数値解析に用いたピンニングパラメータを表 3.1 に示す。フィッティングの結果を図 3.7、図 3.8、図 3.9、図 3.10、図 3.11 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

試料	A_m	m	γ	σ^2	g^2	B_0
5 K~20 K / 30 K~70 K						
#1 AS	$7.5 \times 10^{10} / 5.5 \times 10^{10}$	2.8/3.2	0	0.001	1	1/0.4
#1 1atm	$1.1 \times 10^{11} / 6.0 \times 10^{10}$	2.0/3.5	0	0.001	1	1/0.4
#2 AS	$6.1 \times 10^{10} / 5.0 \times 10^{10}$	1.8/3.6	0	0.001	1	1/0.4
#2 1atm	$9.8 \times 10^{10} / 6.3 \times 10^{10}$	1.8/3.2	0	0.001	1	1/0.4
#2 10atm	$7.1 \times 10^{10} / 4.9 \times 10^{10}$	1.9/3.3	0	0.001	1	1/0.4

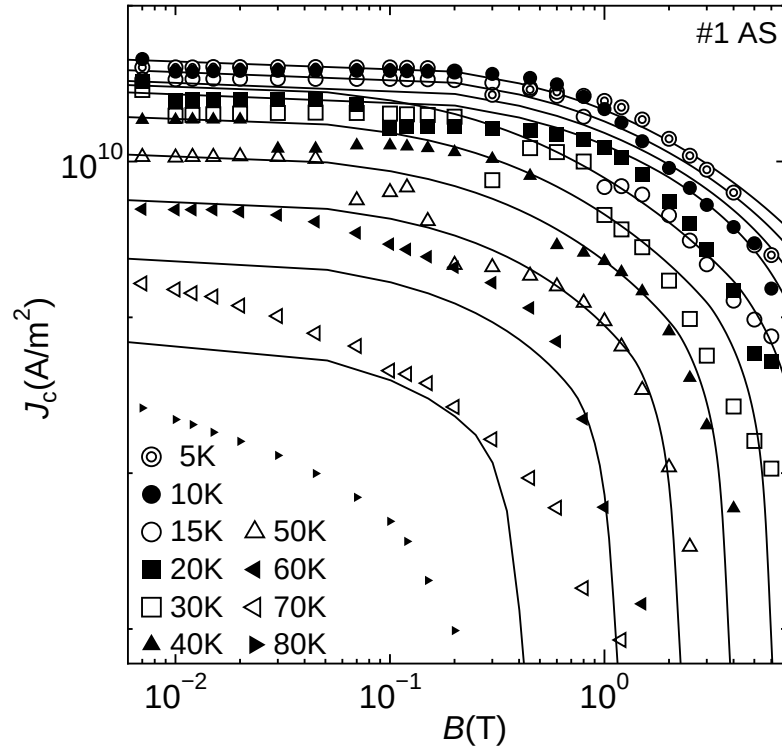


図 3.7. 試料 #1 AS の実験値と理論値のフィッティング

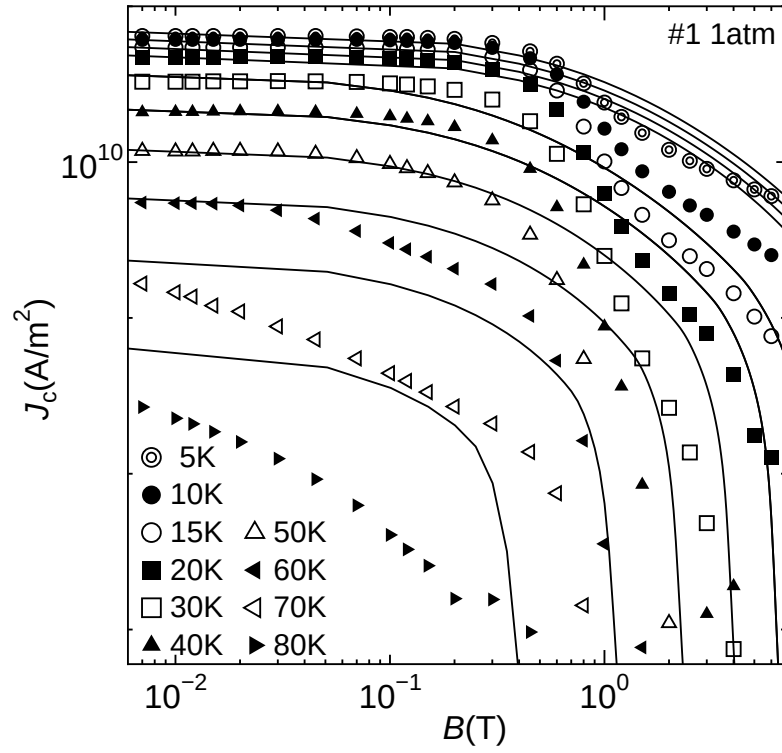


図 3.8. 試料 #1 1atm の実験値と理論値のフィッティング

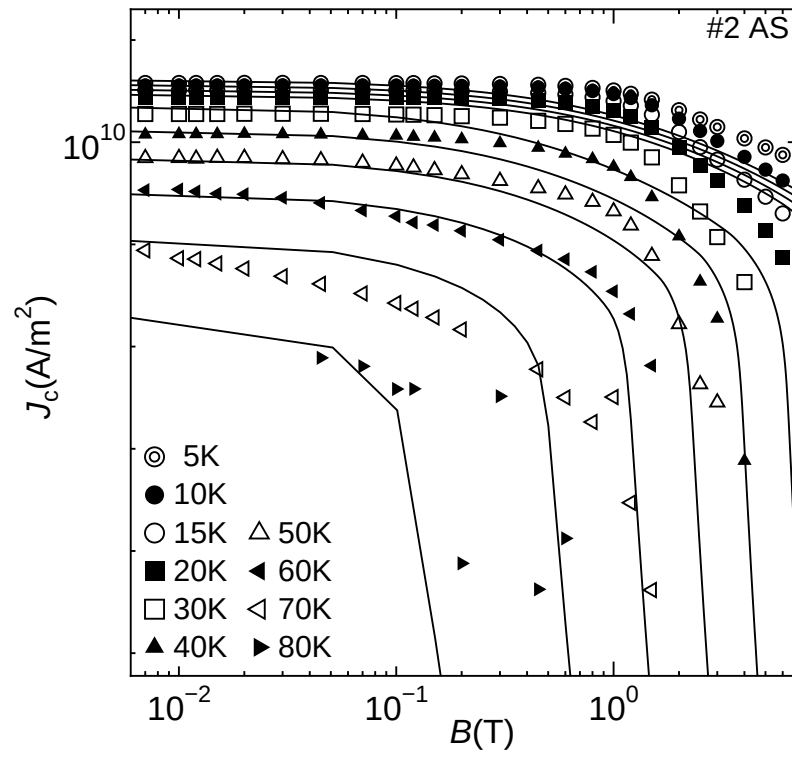


図 3.9. 試料 #2 AS の実験値と理論値のフィッティング

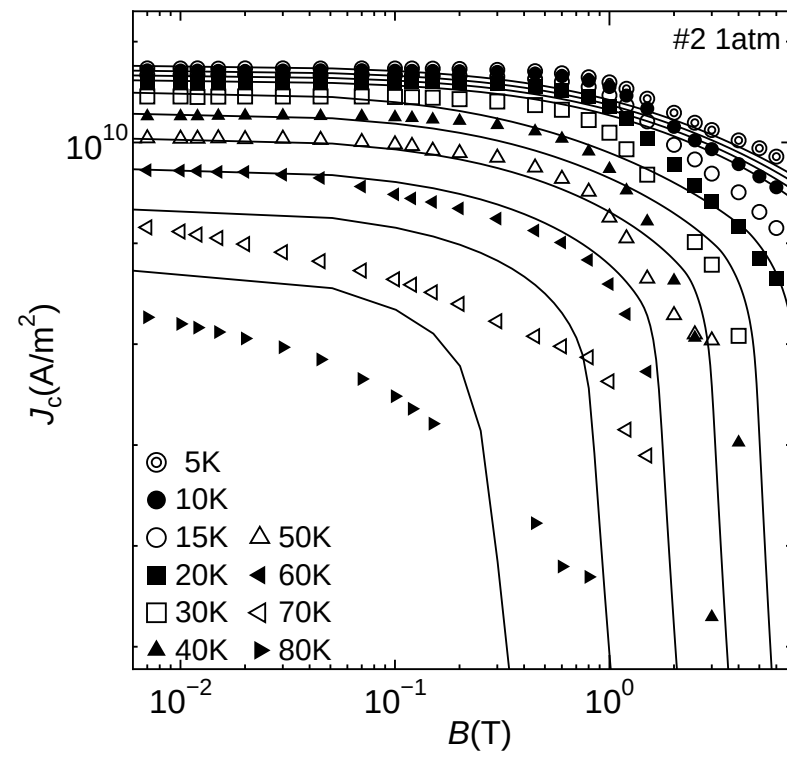


図 3.10. 試料 #2 1atm の実験値と理論値のフィッティング

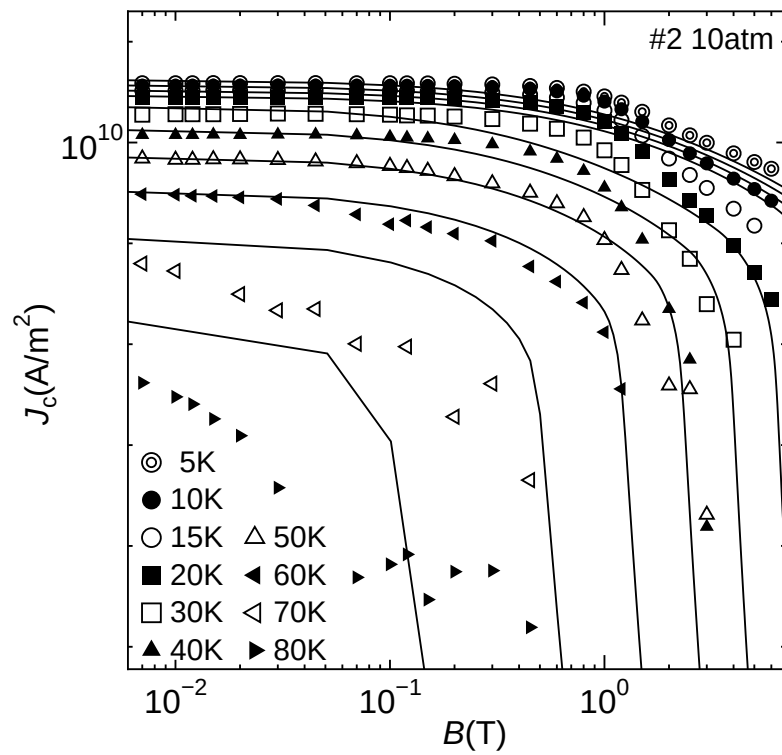


図 3.11. 試料 #2 10atm の実験値と理論値のフィッティング

3.4 熱力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 3.12 に示す。ここで、各超伝導体の T_c が異なるので規格化温度 T/T_c とし、縦軸は B_c を表している。なお、参考のために比較している Bi-2212 は今田の結果⁷⁾を用いている。A が最も超伝導体の次元性が低く、E にいくほど次元性の高い試料となっている。

Bi-2223 の B_c は、試料 #1, #2 とともに 1atm の試料が最も高い結果となった。試料 #2 の 1atm と 10atm の結果を比べると、全温度領域において 1atm の試料の方が高い値を取っている。しかし 1atm よりも 10atm の方が T_c が低いのだが、高温領域では 1atm の試料とほぼ同程度の値を取っている。これは酸素アニール処理によって、高温領域で超伝導体の次元性が改善されたことによるものである。

Bi-2223 と Bi-2212 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 Bi-2223 の方が高い T_c を持つことから、Bi-2223 は高温領域において強いピン力を利用できることにより、高温側で Bi-2212 より応用に適していると言える。

図 3.13 に $B_c = 0$ 付近について最小自乗法による直線近似したものを示す。先ほども述べように、 B_c の規格化温度依存性は、低温領域では温度の上昇に従って直線的に減少している。このことから温度が T_c に達する前に、見かけ上 $B_c = 0$ となる点が出てくる。その $B_c = 0$ となる温度を T_c^* とした。 T_c^* は試料 #1 AS で 79.0 K、試料 #1 1atm で 67.4 K、試料 #2 AS で 75.6 K、試料 #2 1atm で 75.1 K、試料 #2 10atm で 73.2 K となり、 T_c よりもかなり低いことがわかった。これは超伝導層のみならば T_c で B_c が 0 となるが、超伝導層とブロック層により構成されていることから、ブロック層の影響により T_c よりも低い温度で見かけ上、 B_c が 0 になったと考えられる。しかし図 3.13 をみると、低温領域では直線的に減少していくが、高温領域では緩やかなカーブを描きながら低下していることがわかる。つまり、厳密に言えば $T_c > T_c^*$ であっても $B_c = 0$ ではないため、 T_c^* は、Bi-2223 単結晶の酸素アニールによる影響を探るためのひとつの指標である。

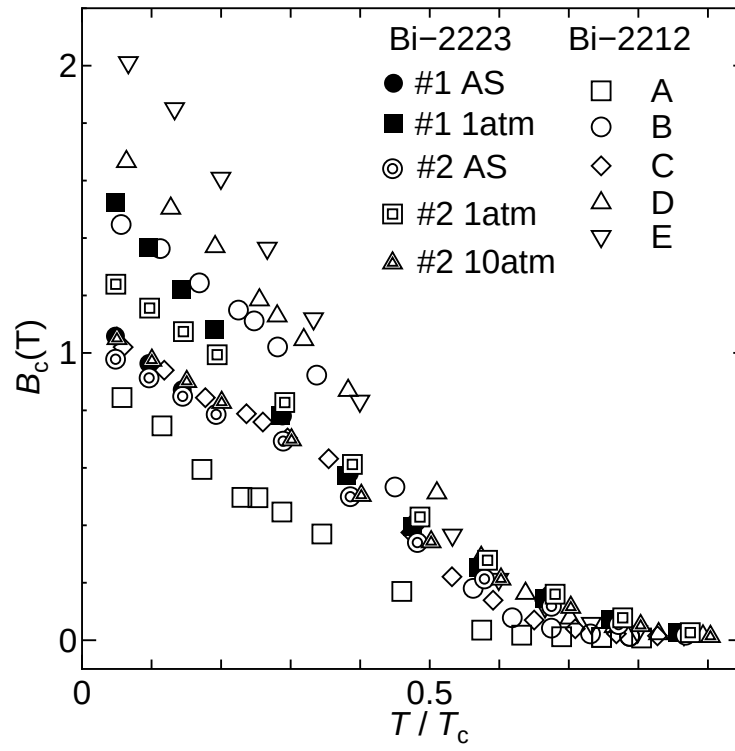


図 3.12. 熱力学的臨界磁界 B_c の規格化温度依存性

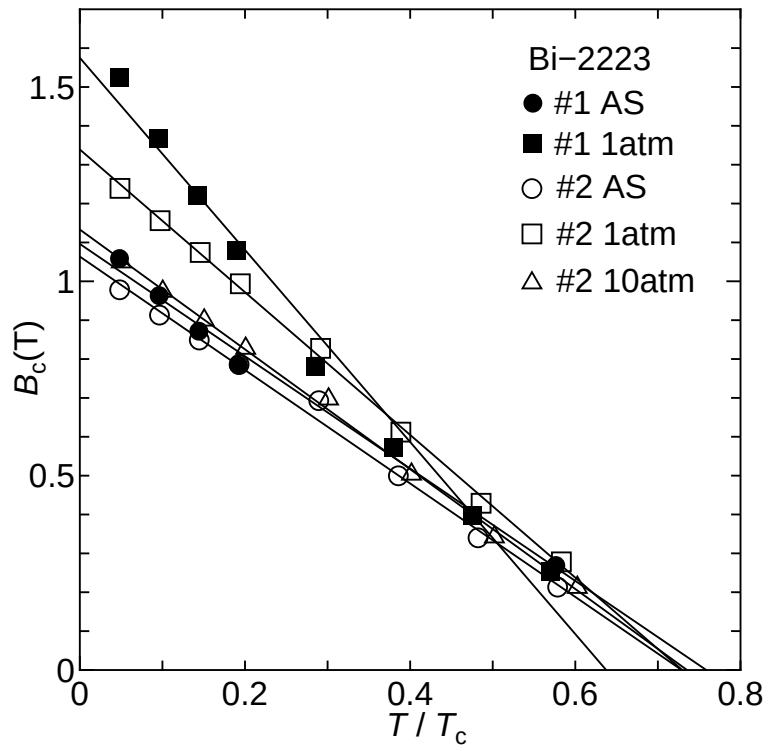


図 3.13. 熱力学的臨界磁界 B_c のフィッティング

この $T_c > T_c^*$ であっても $B_c = 0$ ではないことを具体的に示すために、図 3.14 に熱力学的臨界磁界の温度依存性を示す。ここでは縦軸を対数表示の B_c として表している。また、図 3.12 では $B_c(T)$ が温度に依存するか不明であったが、この図より依存性が確かめられた。

また、試料 #1 と #2 をそれぞれを比較すると、 T_c^* は #1 AS > #1 1atm、#2 AS > #2 1atm > #2 10atm となり、as-grown で作製した試料の T_c^* が最も高い値となった。つまり、 T_c と同様に T_c^* も高気圧でアニールするほど低くなるということである。これは酸素アニール処理によりドーピングが進み、オーバードープ状態になったことによる影響である。また、試料 #2 の 1atm と 10atm を比較してみると、低温度領域の B_c はかなり差があるが、 T_c^* には多少の差しかみられない。これから、酸素ドーピングが進むにつれ、 T_c^* は常に少しずつ低下していくが、 B_c は変化が大きく最適なドーピングに近いほど、急激に増加していき、最適なドーピングを超えると、減少していくと考えられる。

次に、全ての試料の T_c^*/T_c を調べた。#1 AS で 0.759、試料 #1 1atm で 0.637、試料 #2 AS で 0.729、試料 #2 1atm で 0.729、試料 #2 10atm で 0.735 となり、試料 #1 では高気圧で酸素アニールすることで値が下がっているが、試料 #2 では変化がみられない結果となった。二通りの結果が得られているため、法則性の有無について現時点では不明だが、オーバードープが進んでいくことで、必ずしも T_c^*/T_c は減少していくとは限らないということがわかった。

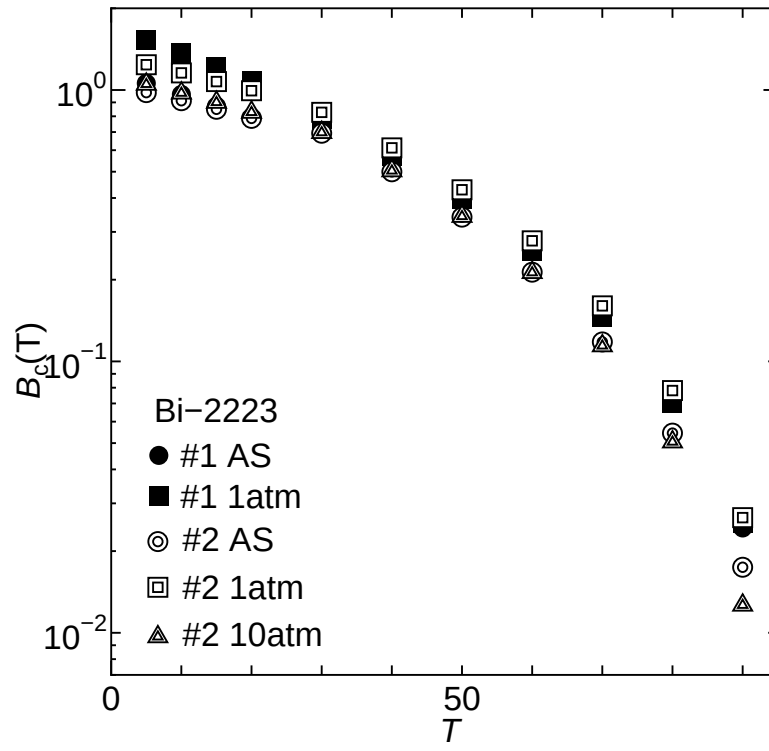


図 3.14. 熱力学的臨界磁界 B_c の温度依存性

3.5 凝縮エネルギー密度

図 3.15 に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⁹⁾、Bi-2212 は図 3.12 と同様に今田の結果⁷⁾を用いている。なお Bi-2212 の 5 つの試料については、A が最も超伝導体の次元性が低く、E にいくほど次元性の高い試料となっている。ここで、各超伝導体の T_c が異なるので規格化温度 T/T_c に対する依存性を示している。

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向上するという傾向が見られた。これは温度が低下することによりブロック層の特性が向上することが原因と考えられる。試料 #1、#2 とともに、熱力学的臨界磁界と同様に 1atm で酸素アニールを行った試料が最も良い結果となった。

試料 #1 AS と #1 1atm を比較すると、 T/T_c が同じ値における高温領域では同程度の値となっているが、低温時では #1 1atm の方が高い値を示す結果となった。同様に、試料 #2 AS と #2 1atm、#2 10atm を同程度の T/T_c において比較すると、 J_c の結果と同様に、10atm の試料は 1atm に比べて凝縮エネルギー密度が低い値を取っている。これは Bi-2223 の最適なドーピング条件が 10atm 付近ではなく、1atm 付近にあることを示している。

Bi-2212 の結果と比較すると、 $T/T_c < 0.5$ の低温領域では最適なドーピングを行った Bi-2212 に比べて値が下回っているが、 $T/T_c > 0.5$ の高温領域では Bi-2212 よりも Bi-2223 の方が高い凝縮エネルギー密度を持っていることが分かった。これは河野らによる研究でも、試料 #0 において同様の結果が得られており⁸⁾、Bi-2223 が Bi-2212 よりも超伝導体の次元性が高いことを証明する結果である。

Y-123 の結果と比較すると、 $T/T_c > 0.5$ の高温領域において、凝縮エネルギー密度の値は試料 #1 1atm より Y-123 の方が数十から数百倍大きい、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ている。河野らによる研究では、試料 #0 1atm の 5 K の値が Y-123 を越す結果が得られているが⁸⁾、今回用意した試料では、Y-123 の値を越す試料は得られなかった。しかし、低温領域において Bi-2223 が高いポテンシャルを持つことについての再現性は得られた。

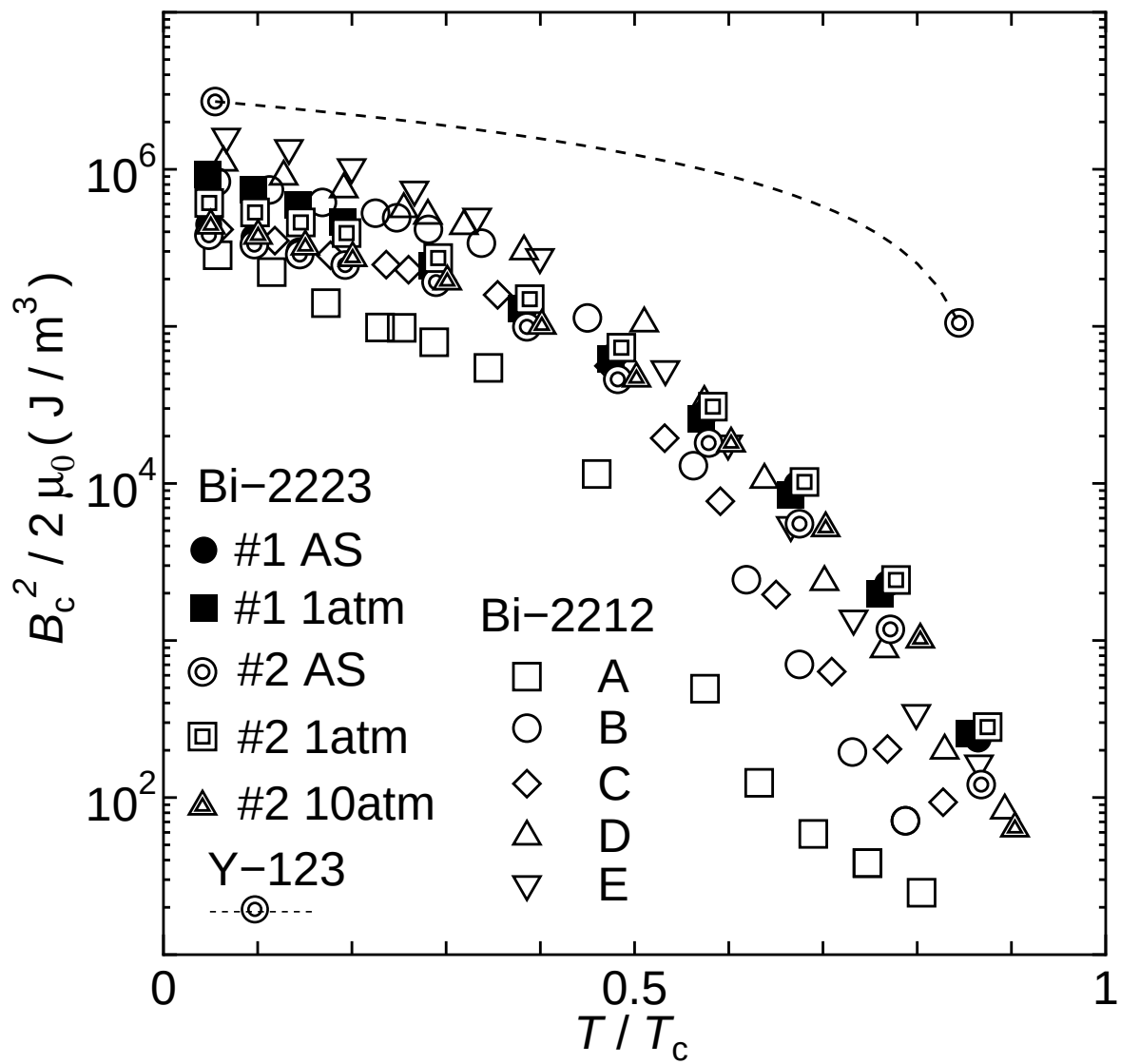


図 3.15. 凝縮エネルギー密度の温度依存性

第 4 章 結論

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、酸素アニール条件を変えて作製した Bi-2223 単結晶試料に、Au 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。その結果を以前作製した試料、Y-123、Bi-2212 の結果と比較し、酸素アニール処理の及ぼす影響や、そのポテンシャルについて調べた。その結果、以下の結論を得た。

- イオン照射により全て試料の臨界電流密度は向上した。特に #1 1atm の J_c は 5 K で $6.4 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ となり、以前作製した #0 1atm の $2.8 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$ ²⁸⁾ には及ばないが、高い値が得られた。これにより、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改めて確かめられた。ただし、ピンの導入による J_c の向上する率をみると、酸素アニール条件が as-grown から 1atm に対しては増しているが、10atm の試料では向上率が低下していた。以前作製した #0 500atm の試料においても照射による J_c の向上がみられなかった⁸⁾ ことを踏まえると、ピンの導入による J_c の改善には限界があり、Bi-2223 超伝導体においては J_c が 10^{12} A/m^2 のオーダーに達することは難しいと予想される。しかし Bi-2223 に最適な酸素アニール条件は 1atm 付近にあることがわかった。
- 酸素アニール処理によりドーピングが進んだ結果、超伝導体の次元性が改善され J_c と B_i の向上がみられた。しかし、高気圧で酸素アニールをすることによる B_i の伸び幅は低下していくことが分かった。

- 試料 #1, #2 とともに 1atm の試料の凝縮エネルギー密度が低温で高い値を示したことから、Bi-2223 は低温でのポテンシャルが高く、低温での応用に適しているということがわかった。また、高温で Bi-2212 相単結晶よりも高い凝縮エネルギー密度が得られたため、Bi-2223 は Bi-2212 よりも超伝導体の次元性が高く、Bi-2212 よりも高温で適していることが確かめられた。
- 熱力学的臨界磁界の規格化温度依存性は、Bi-2212 と比べて高温側で緩やかとなっていた。これは Bi-2223 の次元性が Bi-2212 よりも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ため高温側で Bi-2212 よりも応用に適していることが確かめられた。また、酸素ドーピングが進むにつれ、 T_c^* は常に少しずつ低下していくが、 B_c は変化が大きく最適なドーピングに近いほど、急激に増加していき、それを超えると低下していくことがわかった。

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、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) E.H. Brandt, Phys. Rev. **B34** (1986) 6514.
- 2) T. Matsushita, Physica C **217** (1993) 461.
- 3) T. Matsushita, T. Fujiyoshi, K. Toko, and K. Yamafuji Appl. Phys. Lett **56** (20), 14 May 1990.
- 4) N. Ihara, T. Matsushita, Physica C **257** (1996) 223.
- 5) Kiuchi, Adv. in Supercond. (1995) 497.
- 6) T. Matsushita, Physica C **243** (1995) 312–318.
- 7) 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 14 年]
- 8) 河野一平: Bi-2223 単結晶超伝導体の凝縮エネルギー密度 [九州工業大学修士論文 平成 18 年]
- 9) 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.
- 10) T. Nomura, T. Motohashi, S. Lee, M. Karppinen and H. Yamauchi, Physica C **426** (2005) 505.