

酸素量を制御した
(Bi, Pb)-2223 相単結晶の超伝導特性

松下研究室

07674018

河合 真司

2009 年 2 月 13 日

情報システム専攻

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	6
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	15
2.1	試料	15
2.1.1	フラックス法	16
2.1.2	タンデム加速器	17
2.1.3	重イオン照射	18
2.1.4	臨界温度	18
2.2	実験方法	19
第 3 章	結果及び考察	23
3.1	臨界電流密度の温度及び磁界依存性	23
3.2	不可逆磁界の規格化温度依存性	32
3.3	磁束クリープ・フローモデルによるフィッティング	35
3.4	集合的ピンニング理論による柱状欠陥による J_{c0s} の評価	41
3.5	凝縮エネルギー密度	41

第 4 章 結論 45

4.1 結論 45

参考文献 48

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 . . .	35

図目次

1.1	常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置	3
1.2	磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係	4
1.3	縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい 場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図	8
1.4	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)	15
2.2	フラックス法の原理	17
2.3	各試料の臨界温度	19
2.4	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	20
2.5	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	21
3.1	試料 #3 N450 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
3.2	試料 #3 N350 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
3.3	試料 #3 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	26
3.4	試料 #3 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	27
3.5	試料 #3 3atm におけるイオン照射前の臨界電流密度の磁界依 存性	28
3.6	試料 #3 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	29
3.7	5 K と 30 K、0.1 T における各試料の臨界電流密度	31
3.8	不可逆磁界の規格化温度依存性	33

3.9	40 K と 70 K における各試料の不可逆磁界	33
3.10	試料 #3 N450 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験 値と理論値のフィッティング	36
3.11	試料 #3 N350 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験 値と理論値のフィッティング	37
3.12	試料 #3 as におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と 理論値のフィッティング	38
3.13	試料 #3 1atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験 値と理論値のフィッティング	39
3.14	試料 #3 10atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験 値と理論値のフィッティング	40
3.15	照射後の試料におけるピンのイメージ	41
3.16	凝縮エネルギー密度の温度依存性	42
3.17	低磁界における臨界電流密度の温度依存性	43

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ライデン大学に所属していたカメリン・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 年にチューリッヒ研究所のベドノルツ (Johannes G. Bednorz) とミュラー (Karl Alex Müller) により、銅を含む酸化物が電気抵抗がゼロになる温度、すなわち臨界温度 T_c が 30 K という転移温度を示すという異常な現象の報告がされた。この超伝導体は後にランタン系と呼ばれ、この発見により世界中で一斉に銅酸化物超伝導体の研究が始まった。当時は超伝導体の応用にはヘリウム (4.2 K) 冷却が必須という認識があったが、その後の研究により液体窒素温度 (77 K) を大きく超える超伝導体が続々と発見されたことで超伝導の応用範囲が広がり、多くのメーカーが高温超伝導研究に参入した。この液体窒素温度を超える高温銅酸化物超伝導体としては Y 系、Bi 系、Tl 系、Hg 系などが知られており、特に Hg 系超伝導体では $T_c=138$ K (31 万気圧で $T_c=164$ K) まで到達した。また最近では、銅酸化物超伝導体以外にも金属系超伝導体 MgB_2 ($T_c=39$ K) や鉄系超伝導体 SmFeAsO ($T_c=56$ K) など高い T_c を持つ高温超伝導体も続々と発見されている。

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、圧延や溶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 はキャリアの濃度によってが大きく変化し、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。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な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

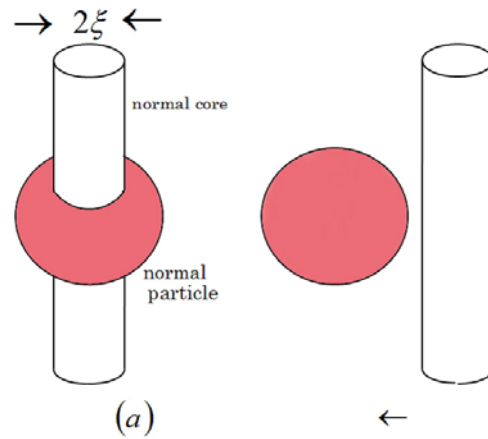


図 1.1. 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置

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

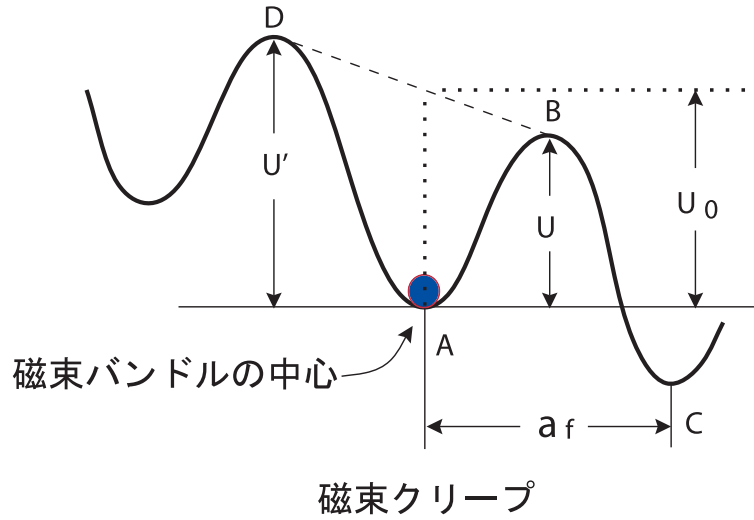


図 1.2. 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係

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)。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、 $f = JBV$ は磁束バンドルに働く Lorentz 力である。磁束バンドルの平衡位置は、(1.2) 式を x について微分して

$$x = -\frac{1}{k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.3)$$

が得られる。また、 $F(x)$ は $x = x_0$ で極大となっており、この関係から活性化エネルギーは $U = F(x_0) - F(-x_0)$ から求まる。したがって

$$\frac{U}{U_0} = \left[1 - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right]^{1/2} - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \quad (1.4)$$

となる。もし熱揺動がなければ、 $U = 0$ となる理想的な臨界状態が達成される。この場合は $x_0 = 0$ となるので、 $2f/U_0 k = 1$ でなければならず、このときの電流密度 J が磁束クリープがないとした場合の仮想的な臨界電流密度 J_{c0} となる。したがって、

$$\left(\frac{2f}{U_0 k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.5)$$

の関係が得られる。よって (1.4) 式は

$$U(j) = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.6)$$

となる。また、

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

の関係が得られる。これより (1.1) 式は

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

と表すことができる。

1.3.1 磁束クリープおよびフローによる電界

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

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

で与えられると仮定する。一方、磁束フローによる電界成分は

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

で与えられる。ここで ρ_f はフロー比抵抗である。そして、全体の電界は

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

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

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

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

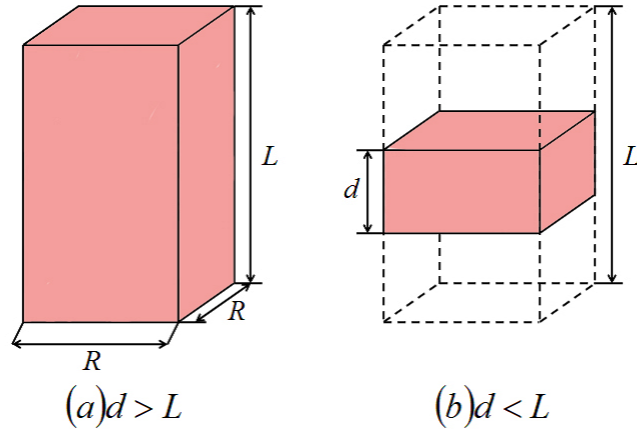


図 1.3. 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図

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

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} を超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。

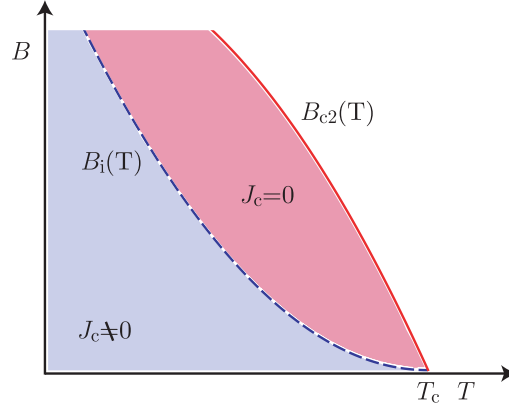


図 1.4. 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

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 を決定する際の電界基準 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ることや、(1.43) 式と (1.19) 式によりピン・ポテンシャ

ル U_0 や、(1.24) 式と (1.26) 式により磁束バンドル中の磁束線の数である g^2 も同様に低い値となりクリープ量が増加することから、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おり、これらの方法で超伝導体をより 3 次元的にすることによって特性の向上は可能となる。

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。臨界電流密度の更なる改善は Bi-2223 線材などの更なる応用に必要不可欠な問題であり、このために強いピンニングセンターを導入する必要がある。しかし、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, Pb)-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, Pb)-2223 単結晶の凝縮エネルギー密度は、低温において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⁾。また、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, Pb)-2223 単結晶試料における凝縮エネルギー密度を比較した結果、1 気圧で酸素アニールした試料の凝縮エネルギー密度が最も高い値になることが分かった⁹⁾。

本研究では更に酸素含量を制御した (Bi, Pb)-2223 単結晶の超伝導特性を調べた。そのために (Bi, Pb)-2223 単結晶を用意して、酸素または窒素雰囲気中で熱処理を行った。ここで酸素アニールは試料に酸素をドーピングするために行っており、窒素アニールは逆に試料の酸素を抜くために行っている。これらの試料には以前の (Bi, Pb)-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-123¹⁰⁾ や従来の試料と比較し、アニール条件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⁾、試料 #1⁹⁾ や試料 #2⁹⁾ に加えて試料 #3 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アニール処理の異なる (Bi, Pb)-2223 単結晶試料であり、KCl フラックス法¹¹⁾ 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 $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ であり、#1 と #2、#3 は $100 \sim 200\ \mu\text{m} \times 100 \sim 200\ \mu\text{m} \times 2.2\ \mu\text{m}$ 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、#3 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。また、試料の諸元をまとめたものを表 2.1 に示す。今回新たに用意した試料 #3 について、#3 AS はアニール処理を施していない as-grown 試料であり、#3 1atm は 1 気圧酸素アニール (350°C 、48 時間) 処理、#3 3atm は 3 気圧酸素アニール (350°C 48 時間) 処理、#3 10atm は 10 気圧酸素アニール (350°C 48 時間) 処理、#3 N350 は 1 気圧窒素アニール (350°C 48 時間) 処理、#3 N450 は 1 気

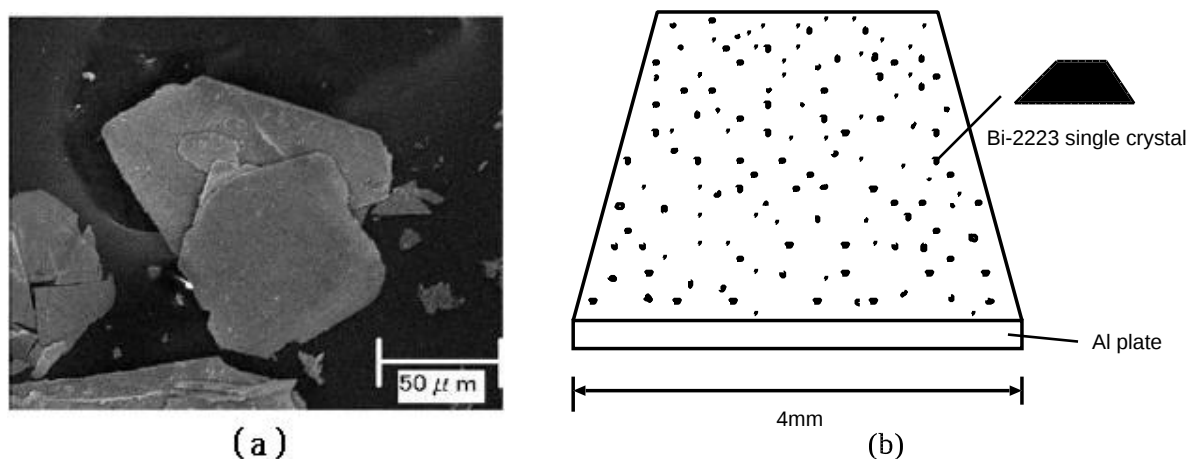


図 2.1. 単結晶の拡大写真 (a) と試料の全体図 (b)

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 $T_c(K)$
#3 N450	450°C 48 時間 1 気圧 N_2	107.7	106.6
#3 N350	350°C 48 時間 1 気圧 N_2	108.1	107.0
#3 AS	アニール処理なし	107.8	103.7
#3 1atm	350°C 48 時間 1 気圧 O_2	107.3	105.7
#3 3atm	350°C 48 時間 3 気圧 O_2	105.4	99.1
#3 10atm	350°C 48 時間 10 気圧 O_2	105.1	102.3

圧窒素アニール (450°C 48 時間) 処理をそれぞれ行っている。これらの試料の中でバッチ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。

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 2.3 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

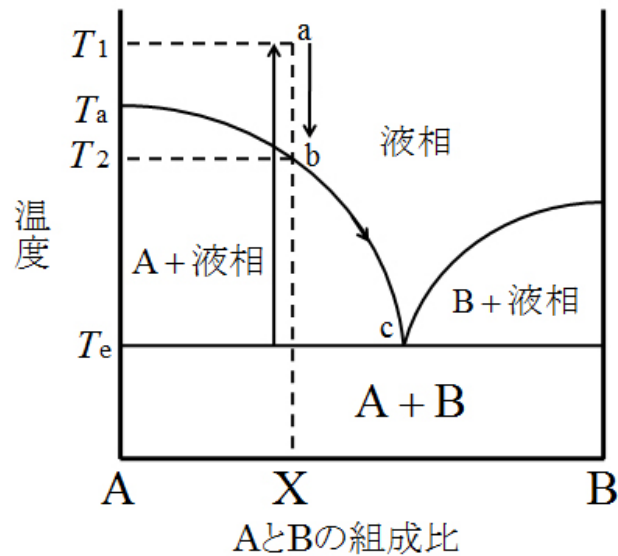


図 2.2. フラックス法の原理

- るつば材の混入がある
- 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, Pb)-2223 単結晶試料にサイズの分かる柱状欠陥を導入した。

2.1.3 重イオン照射

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。また、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。この照射により各試料とも T_c が約 3 ~ 4 K 低下した。その結果を表 2.1 に示す。各試料の T_c については 2.1.4 章にて議論する。

2.1.4 臨界温度

図 2.2 に重イオン照射前後における各試料の臨界温度 T_c を示す。#1、#2、#3 の各バッチにおける T_c は照射前では似たような傾向がみられ、酸素ドーピング量の増加に従って単調に低下している。ここで、 T_c と (Bi, Pb)-2223 の c 軸長は酸素分圧の増加に従って減少して、キャリア密度は増加することが知られている¹¹⁾。同じ条件で作製した本研究における各試料の T_c も同様に、酸素分圧の増加に従って減少している。よって、各試料のキャリア密度は酸素分圧が増えるに従って増加することが裏付けられる。各試料のキャリア密度と凝縮エネルギー密度の関係については後に議論を行う。また再現性については、異なるバッチにおいて同条件で作製された試料の T_c が同じ値を示すことから確認出来る。更にこの結果から試料の酸素量は酸素アニールによって上手く制御されていると考えられる。そして図 2.2 より照射前におけるの最適ドーピングは #3 N350 であり、 T_c を増加させるためには酸素を若干抜く必要があることが分かる。

また照射後の T_c は酸素のドーピング状態に無関係に減少している。つまり照射による T_c の劣化は確認できるが、試料のドーピング量に変化は無く、最適ドーピングの条件は変わらないと考えられる。故に、この T_c の変動は酸素が逃げ出したことが原因ではなく、円柱状欠陥周辺に出来た歪みによるもので

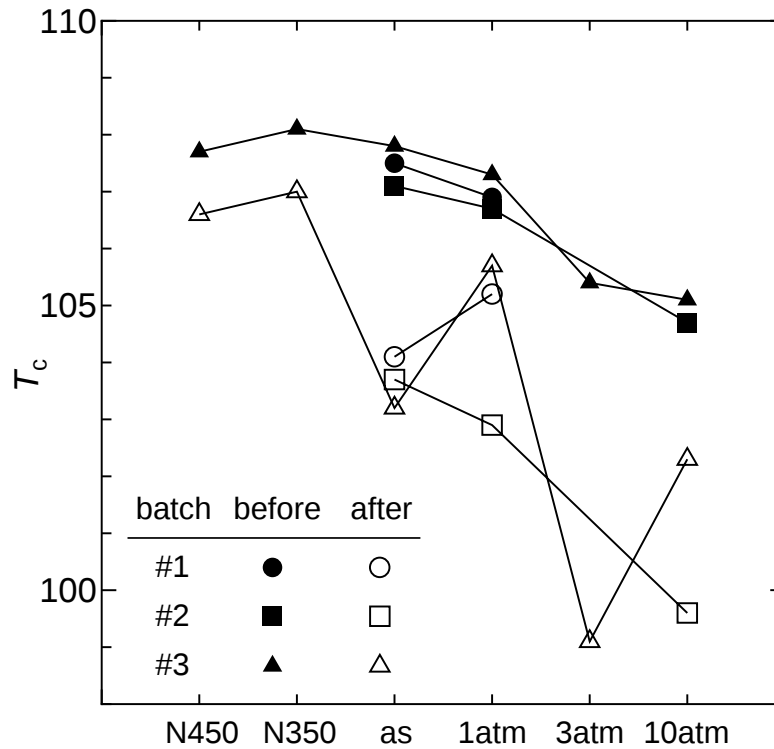


図 2.3. 各試料の臨界温度

ある。また、この照射による T_c の変化量は各バッチによって若干異なっている。なお照射後において試料 #3 3atm の T_c が低い理由として、照射の際の不具合であると考えられる。よって、我々はこの試料については照射前のみ限定して議論を行う。

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

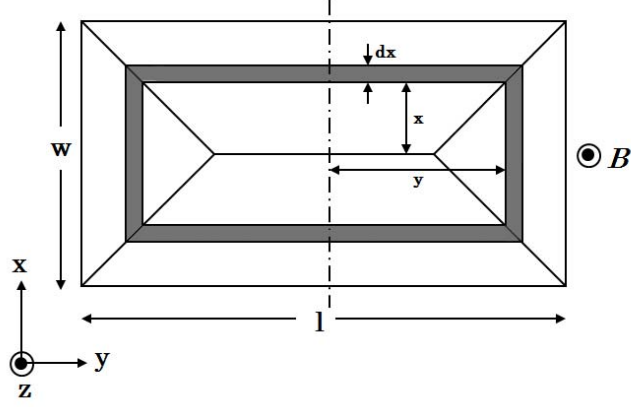


図 2.4. 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

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 2.4 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

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

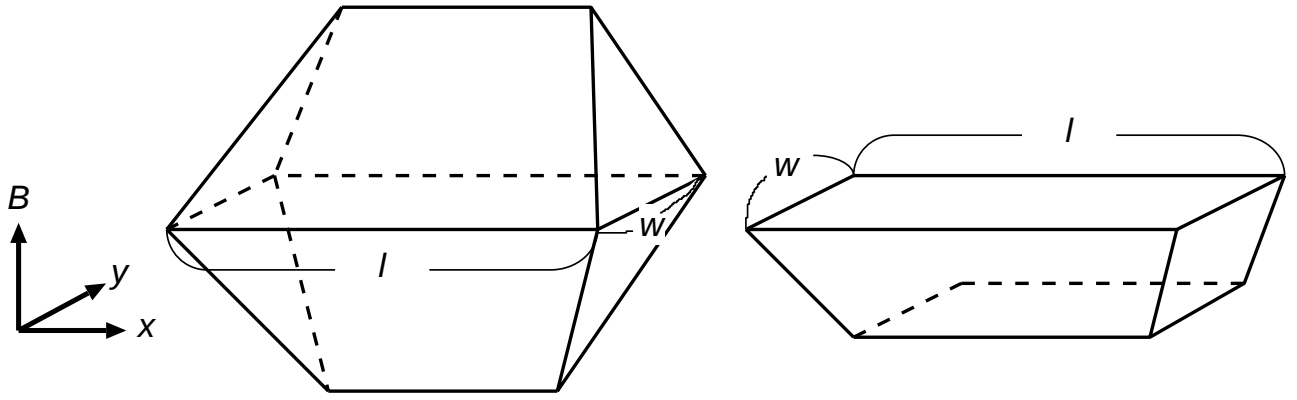


図 2.5. 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布

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

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

となる。

図 2.5 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、

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

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。

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

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, Pb)-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 $1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ 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 #3 N450、#3 N350、#3 as、#3 1atm、#3 3atm、#3 10atm の照射前および照射後の各温度における J_c の磁界依存性をそれぞれ図 3.1、図 3.2、図 3.3、図 3.4、図 3.5、図 3.6 に示す。全ての試料で、Au イオンを照射することにより J_c が増加している。また全試料の低磁界側をみると、低温側では照射によって J_c が明確に向上しているのに対して、高温側では照射によって逆に J_c が減少をしていることが分かる。これについては照射によって試料の T_c が減少していることから、高温側では特に T_c の影響を受けていることが考えられる。その他にも照射による試料の物理的損傷が、 T_c による影響以上に現れた可能性もある。

全試料とも重イオン照射のマッチング磁界は 1 T としており、照射後の試料を確認すると、1 T 程度までピンが効いていることが分かる。例えば照射前について磁界が 1 T の部分をみると、 J_c が低磁界側に比べて非常に低いことが分かる。それに対して照射後の試料では低磁界と 1 T 付近の J_c にほとんど差がないことが分かり、よく向上している。具体的には #3 as を例に挙げると、0.1 T と 1 T において照射前後でどの程度 J_c が向上する割合に差があるか確認すると、5 K において 0.1 T では J_c は 1.48 倍であるのに対して、1 T では J_c は 3.05 倍となった。このように試料に元々入っているピンが弱い部分では、柱状欠陥によるピンの効果が特に高くなる。

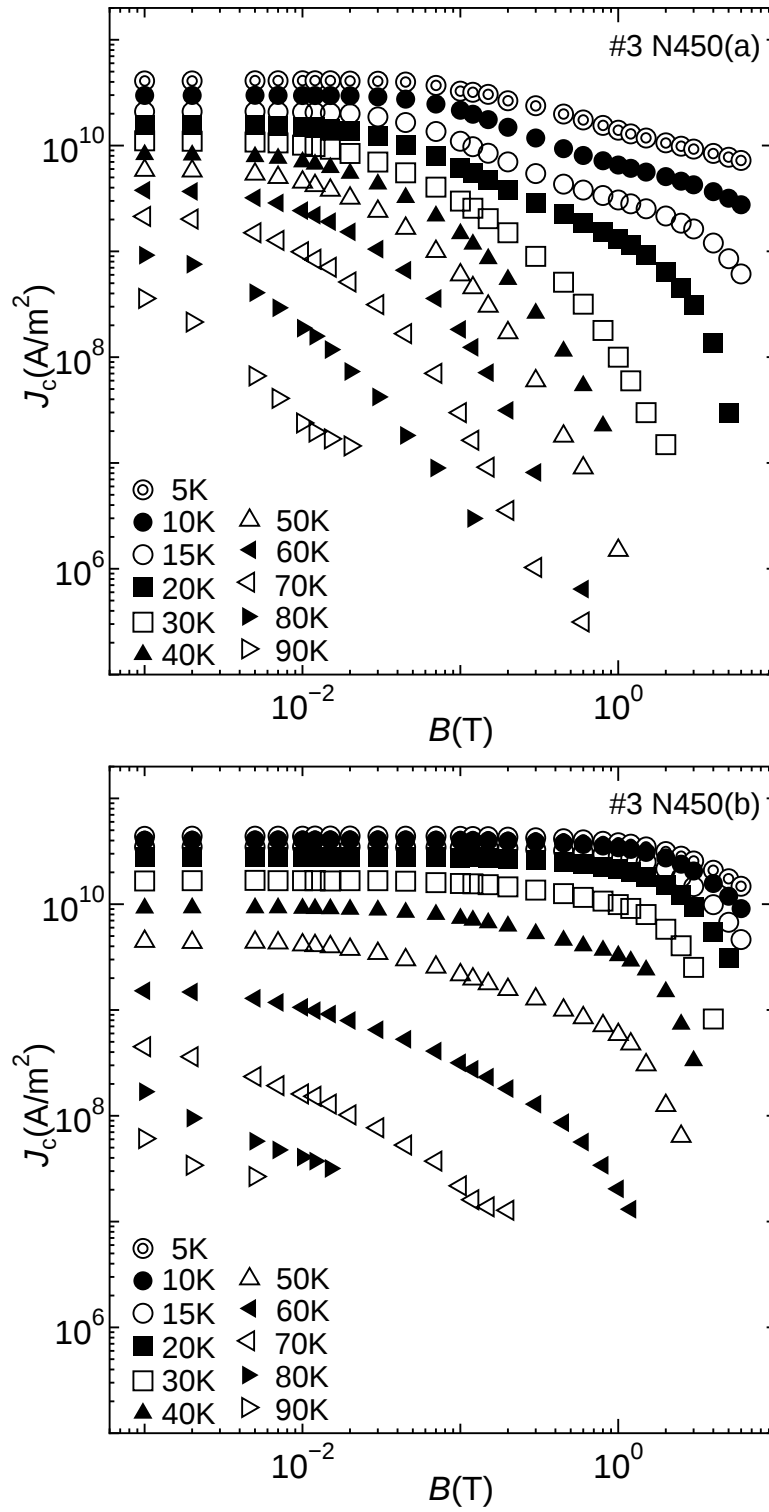


図 3.1. 試料 #3 N450 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

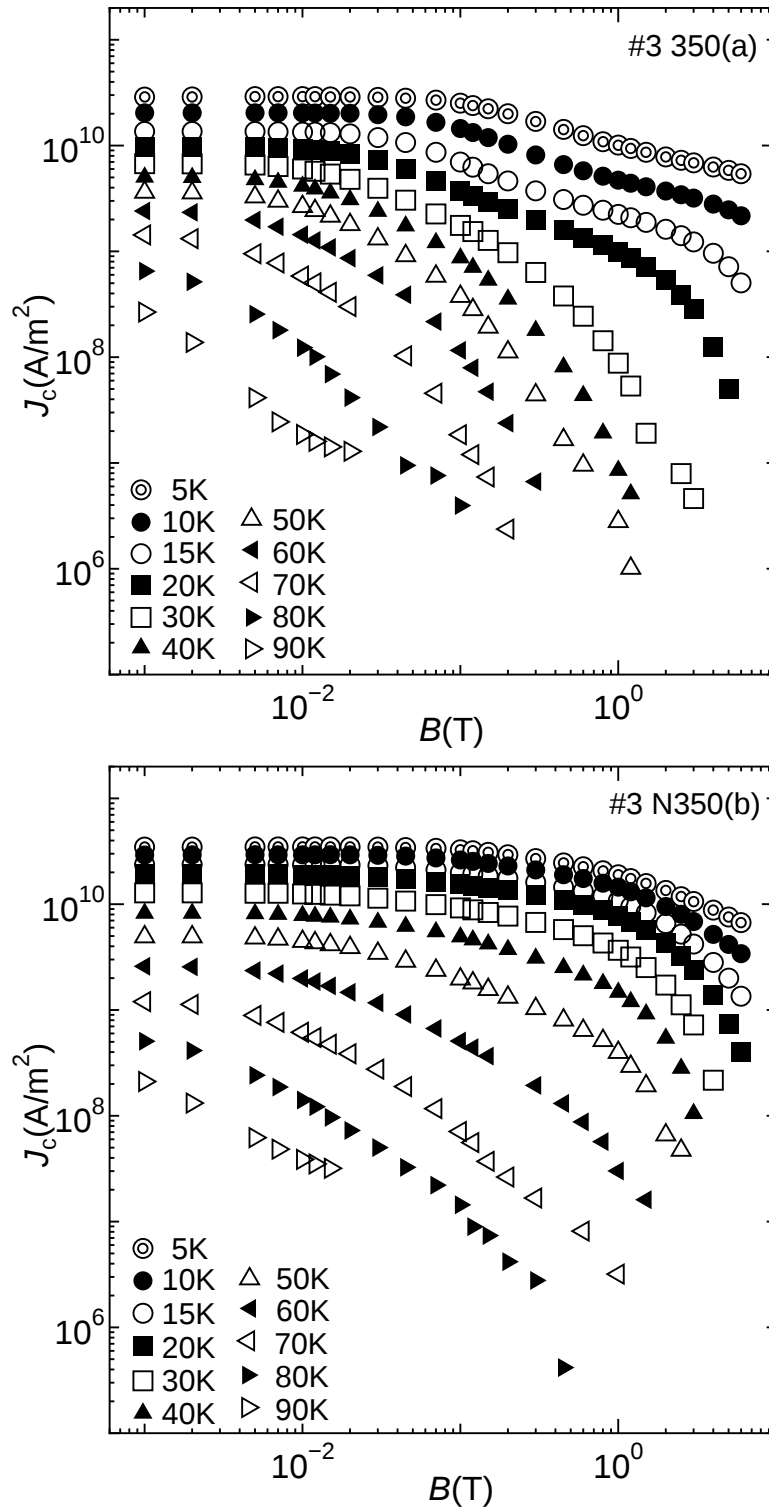


図 3.2. 試料 #3 N350 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

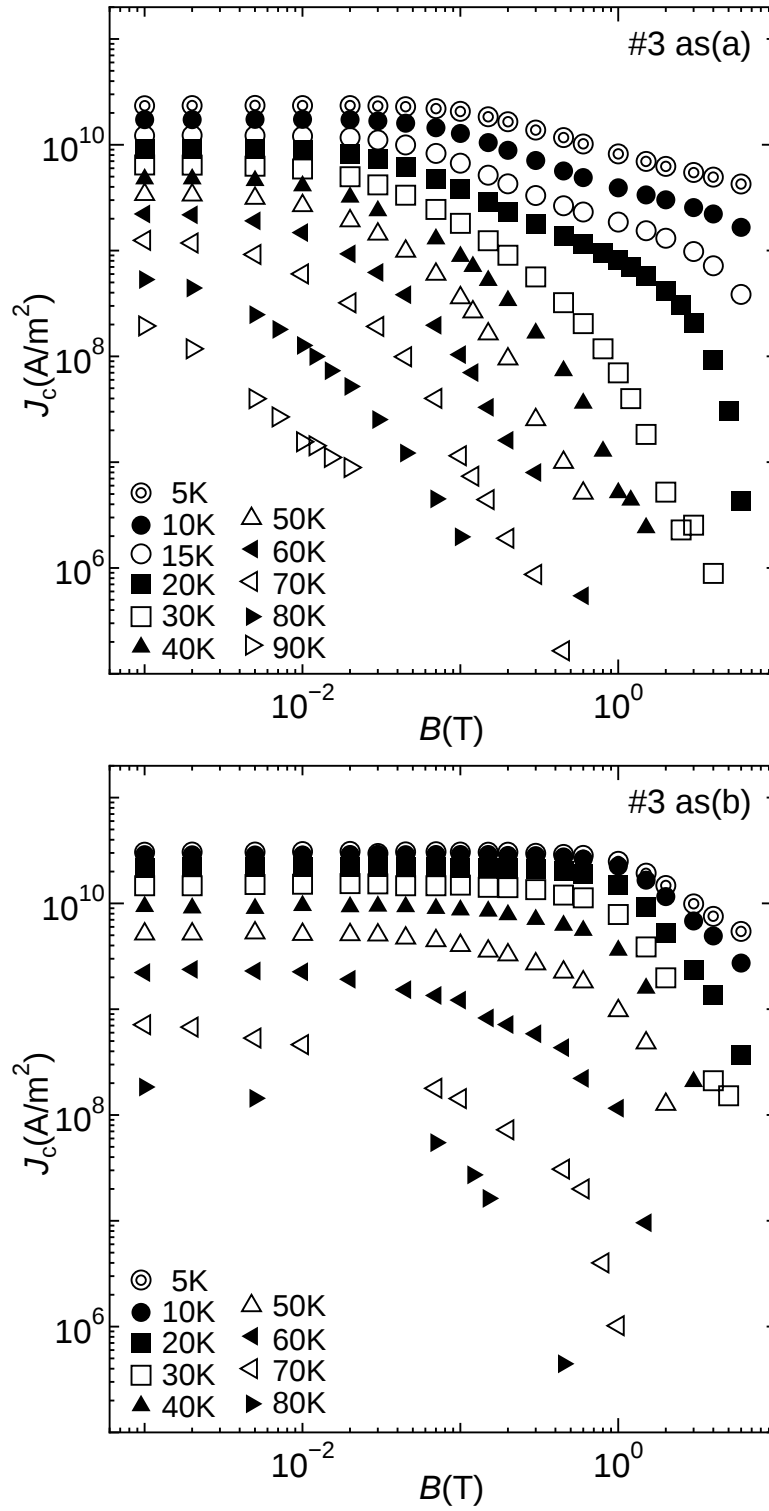


図 3.3. 試料 #3 as におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

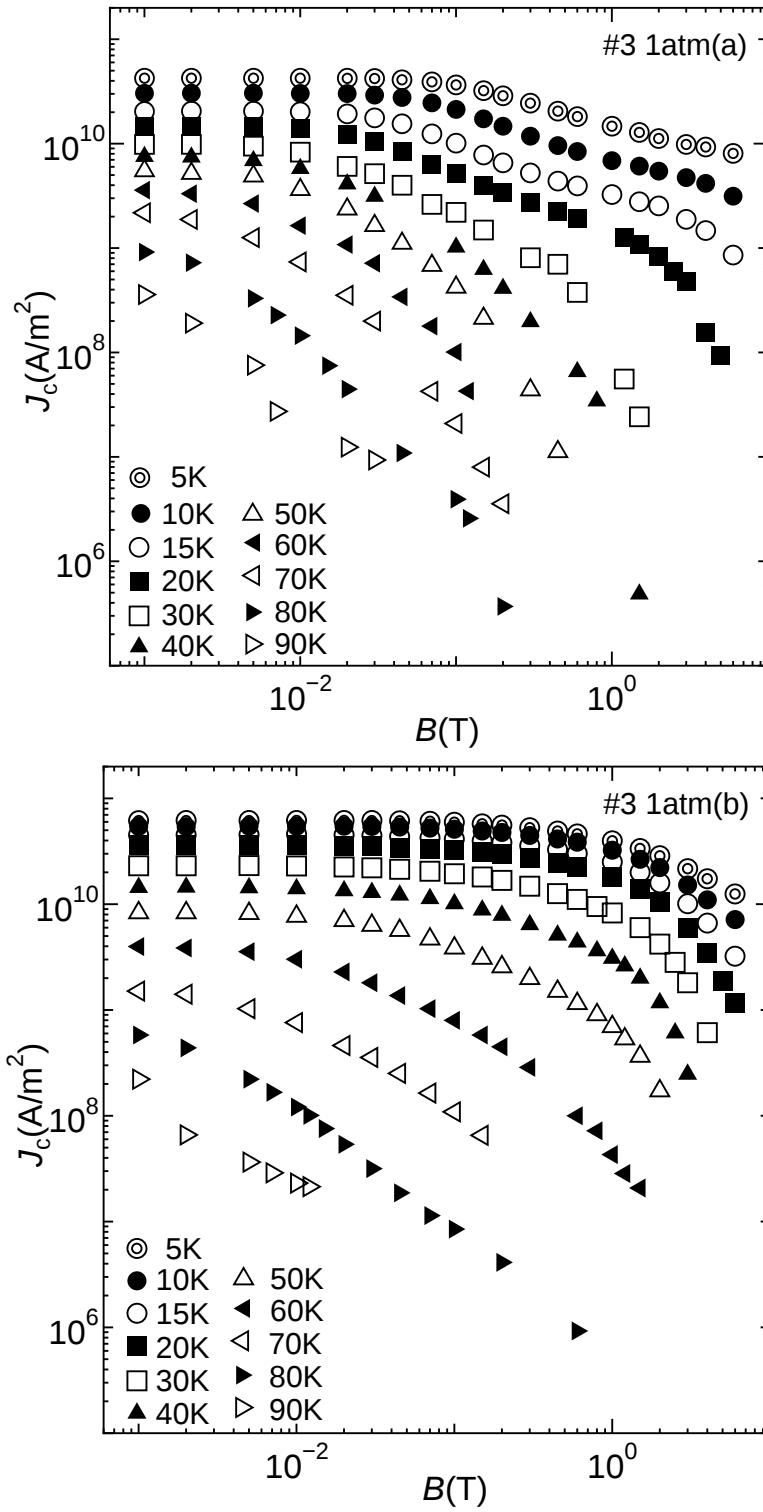


図 3.4. 試料 #3 1atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

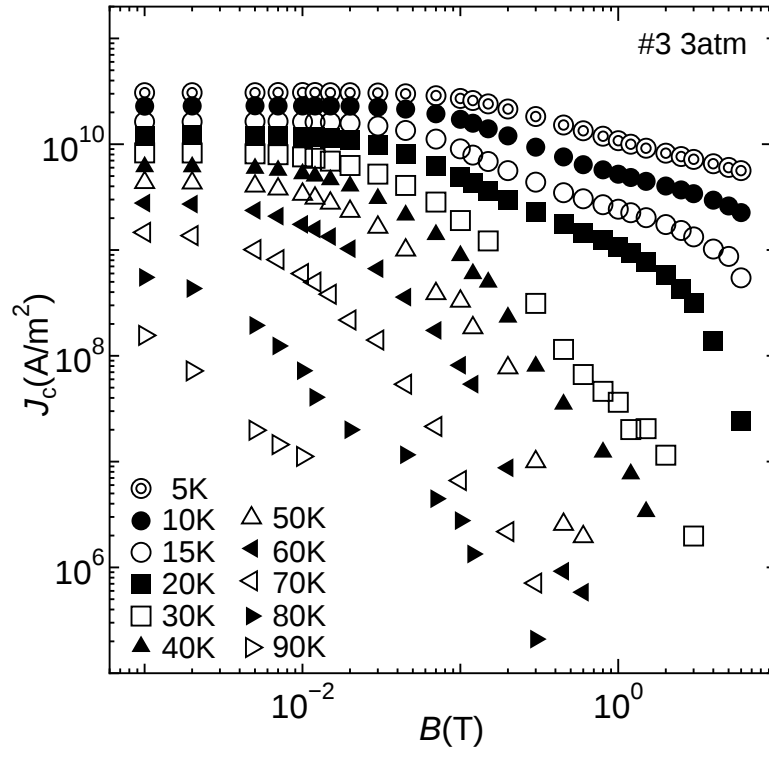


図 3.5. 試料 #3 3atm におけるイオン照射前の臨界電流密度の磁界依存性

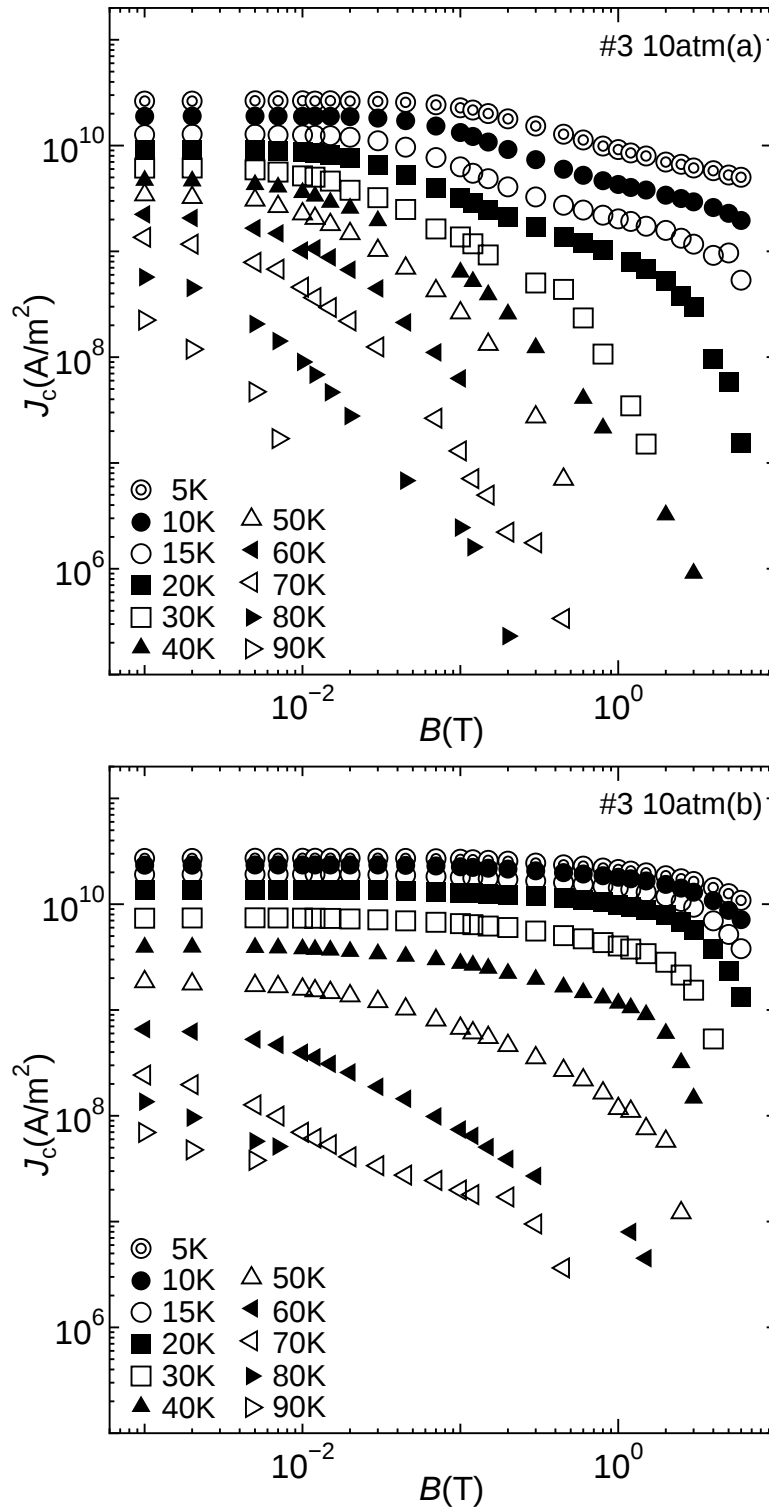


図 3.6. 試料 #3 10atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の臨界電流密度の磁界依存性

図 3.7 は #1 から #3 までの各試料の 5 K と 30 K、0.1 T における臨界電流密度を示す。この図より、試料 #1 から #3 の傾向はある程度一致していることが分かり、 J_c における再現性は確認できる。まず照射前についての議論を行う。特に 5 K の低温側に着目すると、各バッチにおいて酸素雰囲気中 1 atm でアニール処理を行った試料が最も J_c が最も高いという結果となった。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 の増加に繋がったと考えられる。しかし、3 atm や 10 atm という 1 atm を超える高気圧酸素アニールを行った場合では逆に J_c が減少していることが分かる。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, Pb)-2223 の適正值を超えたためではないかと考えられる。また、窒素雰囲気中でアニール処理を行った試料が高い J_c を持つ理由は、熱処理によって CuO_2 面が改善されたことが原因であると考えられる。

続いて照射後についての議論を行う。全ての試料 J_c は、Au イオンを照射することにより向上している。特に 5 K の低温について着目すると、 J_c は照射における柱状欠陥が原因となり、照射前の J_c が際立って高い低温低磁界のような領域でさえ約 2 倍に向上していることが分かる。更に 30 K においては、例えば #3 1atm で 8.82 倍という非常に高い結果が得られている。このことから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が大きいと考えられる。また、ここで 5 K の低温に比べて 30 K の方が J_c の向上する割合が高い原因としては、低温では試料に元々存在するピンがある程度効いており、柱状欠陥によるピンの効果が比較的少なかったためであると考えられる。

全てのバッチにおいて、照射前と同様に 1 atm で酸素アニールした試料の J_c が最も高いという結果となった。また、照射前と同様に酸素アニール処理を 1 atm を超える 10 atm で行った場合、 J_c が低下することが分かった。以上より、1 atm 付近での酸素アニールが J_c の観点からみた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 CuO_2 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 CuO_2 面のキャリア密度とブロック層のキャリア密度の両方に関与する。よって、この二つの点から総合的に議論する必要があり、酸素アニール条件を 1 気圧とした試料が最適なドーピング条件に近いとしている。

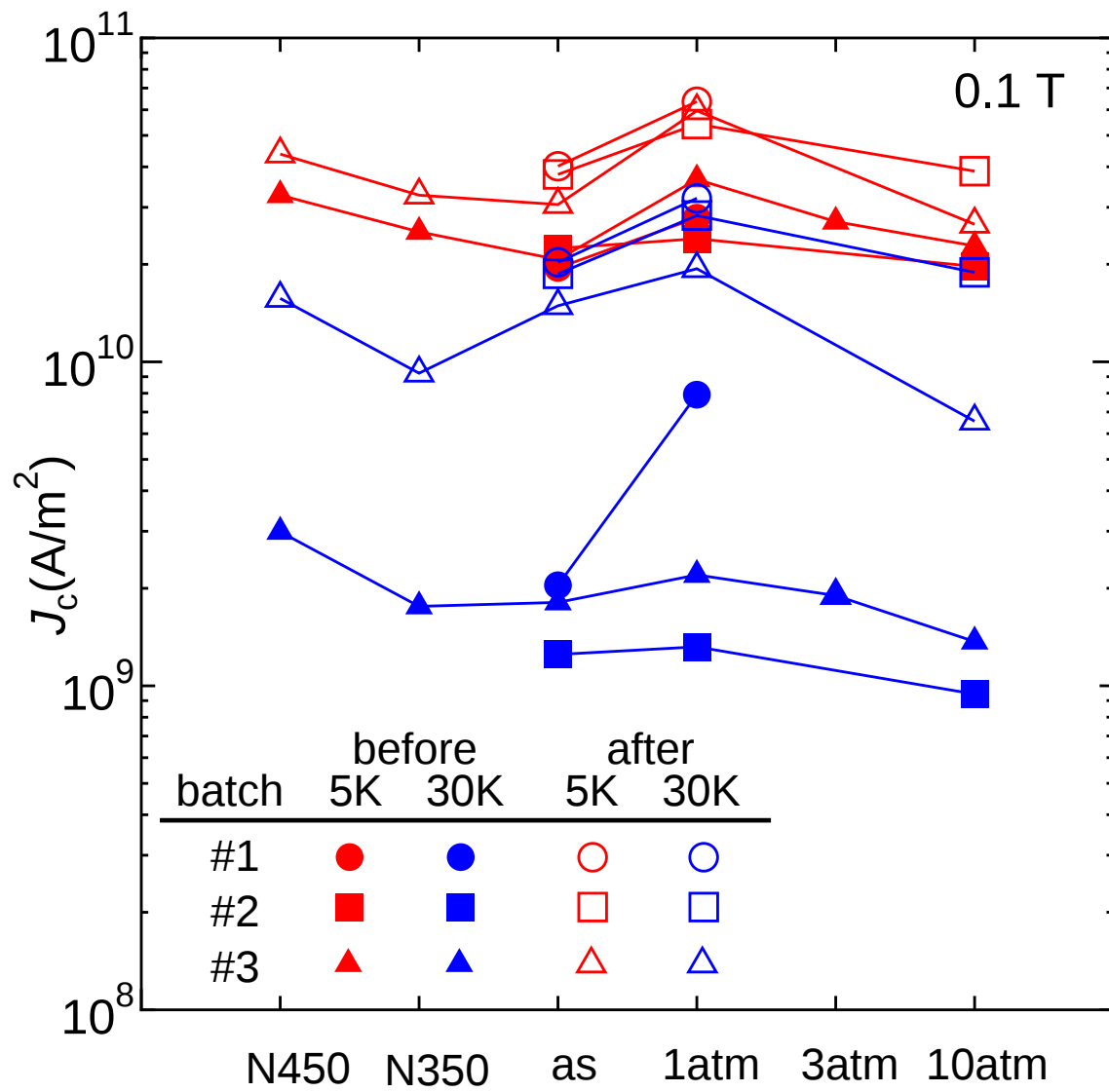


図 3.7. 5 K と 30 K、0.1 T における各試料の臨界電流密度

3.2 不可逆磁界の規格化温度依存性

試料 #3 における不可逆磁界 B_i の規格化温度依存性を図 3.8 に示す。ここで、各試料の臨界温度 T_c が異なるため、温度は T_c で規格化した。

照射前の結果みると、高温側では #3 N450 が高い値と得ているが、それを除くと全温度領域で 1 atm の酸素アニールを行った #3 1atm が最も高い値を得る結果となった。この結果については、以前作製した試料 #1、#2 においても同様にほぼ全温度領域で 1 atm の酸素アニールを行った試料が最も高い値を得ている⁹⁾。このことから、#3 の結果にも妥当性が得られる。また、この結果は酸素アニール処理によって、超伝導体の次元性が改善されたことによるものであると考えられる。しかし、 J_c の結果と同様に、1 atm を超える酸素アニールを行った試料は逆に B_i が低い値となる結果が得られた。

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、特に低温側で照射前に比べて B_i が向上していた。10 atm で酸素アニールを行った #3 10atm に着目すると、照射後の試料の B_i は他の試料と比較して、温度の増加に伴って急激に減少している。この高温において試料の B_i が低くなる原因としては、マッチング磁界 B_ϕ を 1 T に合わせたことが原因であると考えられる。この場合は、高温側で各試料の B_i が B_ϕ の値よりも低くなるので、柱状欠陥がピンニングセンターとして効果的に働いていない。

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、照射前では酸素アニール処理による違いが B_i に影響を与えることが分かる。照射後においてはマッチング磁界 B_ϕ が B_i の結果に特に影響を与えられとされる。

続いて図 3.9 に 40 K と 70 K における各試料の不可逆磁界 B_i を示す。照射前については、 B_i の値は各バッチで同程度となっており、再現性が確認できる。照射後については、 B_i は 40 K で全バッチの試料に対して同程度まで向上しており、その割合は例えば #3 1atm で 7.16 倍と非常に高い。しかしながら 70 K の高温においてのみ試料 #3 は、#1 や #2 と傾向が変わり他のバッチに比べて B_i が低い値となった。

また全体として J_c と同様に、 B_i の最適ドーピング条件についても T_c における最適ドーピング条件と変わることが分かる。特に照射前の低中温側において、1 気圧で酸素アニールを行った試料の B_i が最も高いことから、 B_i に着目し

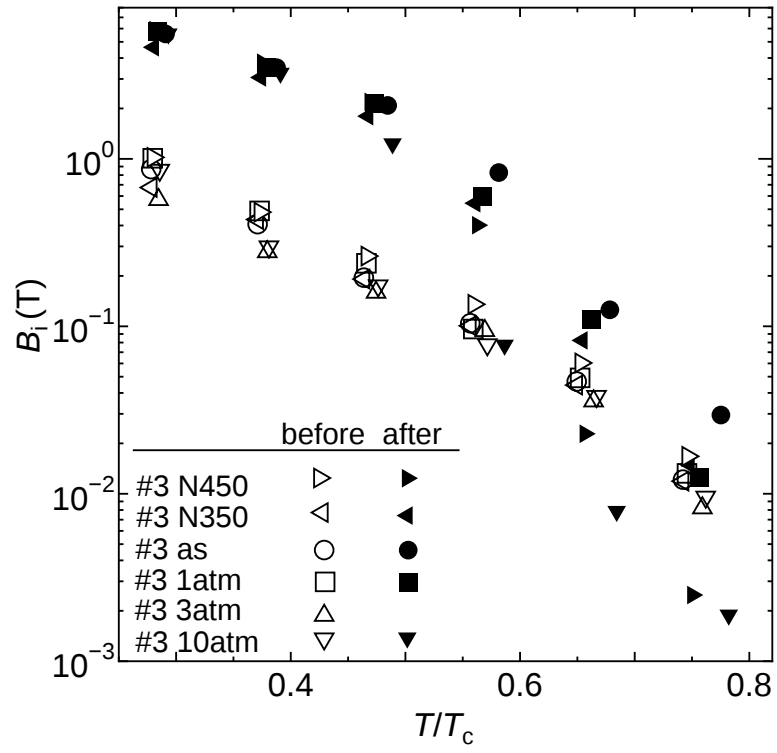


図 3.8. 不可逆磁界の規格化温度依存性

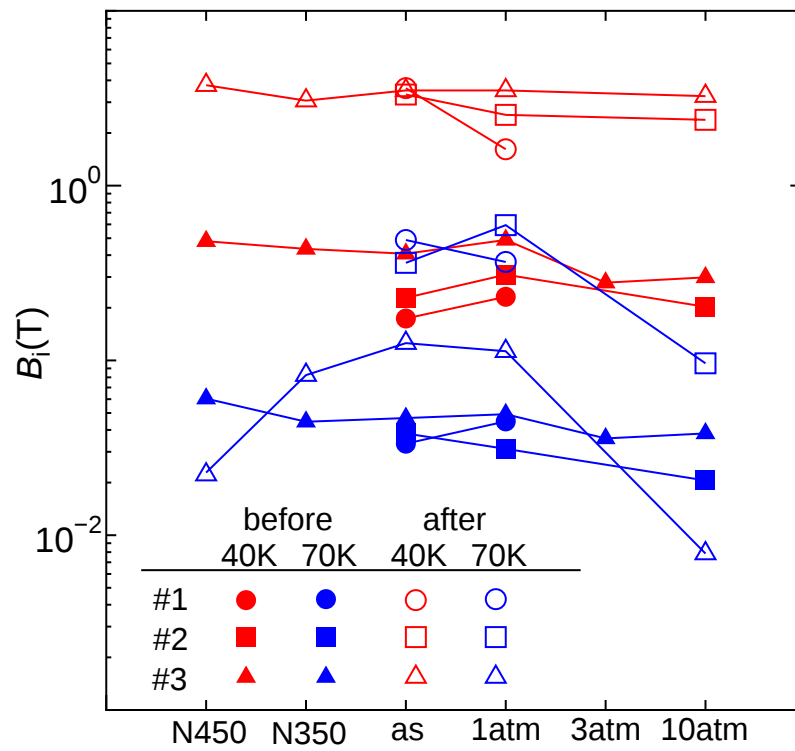


図 3.9. 40 K と 70 K における各試料の不可逆磁界

た最適ドーピング条件は1気圧付近で酸素アニールを行った試料である。ここで酸素を若干ドーピングした T_c の最適ドーピング条件と B_i に着目した最適ドーピング条件の酸素ドーピング量が違うことに関しては、3.1節で述べたように J_c と B_i はブロック層のキャリア密度にも影響を受けることが原因として挙げられる。

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。フィッティングの対象は残留ピンが混入していると考えられる重イオン照射前の試料と、柱状欠陥と残留ピンが混入していると考えられる重イオン照射後の試料である。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て、 σ^2 については緩和測定から得られた値を代表値として設定している。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 3.10、図 3.11、図 3.12、図 3.13、図 3.14 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 (照射前後)	A_m 5 K~20 K / 30 K~60 K	m	γ	σ^2	g^2	B_0
#3 N450(前)	$4.5 \times 10^{10} / 2.1 \times 10^{10}$	5.8/2.5	0	0.0064	1	0.4
#3 N350(前)	$3.5 \times 10^{10} / 1.3 \times 10^{10}$	6.5/2.5	0	0.0064	1	0.4
#3 AS(前)	$2.9 \times 10^{10} / 1.2 \times 10^{10}$	6.5/2.5	0	0.0064	1	0.4
#3 1atm(前)	$5.0 \times 10^{10} / 2.0 \times 10^{10}$	6.8/2.6	0	0.0064	1	0.4
#3 10atm(前)	$3.0 \times 10^{10} / 1.0 \times 10^{10}$	6.6/2.6	0	0.0064	1	0.4
#3 N450(後)	$1.04 \times 10^{11} / 5.1 \times 10^{10}$	3.0/4.4	0	0.0021	1	1/0.4
#3 N350(後)	$8.0 \times 10^{10} / 3.1 \times 10^{10}$	3.6/3.6	0	0.0021	1	1/0.4
#3 AS(後)	$6.6 \times 10^{10} / 4.1 \times 10^{10}$	2.0/3.6	0	0.0021	1	1/0.4
#3 1atm(後)	$1.40 \times 10^{11} / 5.4 \times 10^{10}$	3.1/3.6	0	0.0021	1	1/0.4
#3 10atm(後)	$6.6 \times 10^{10} / 2.8 \times 10^{10}$	3.6/4.6	0	0.0021	1	1/0.4

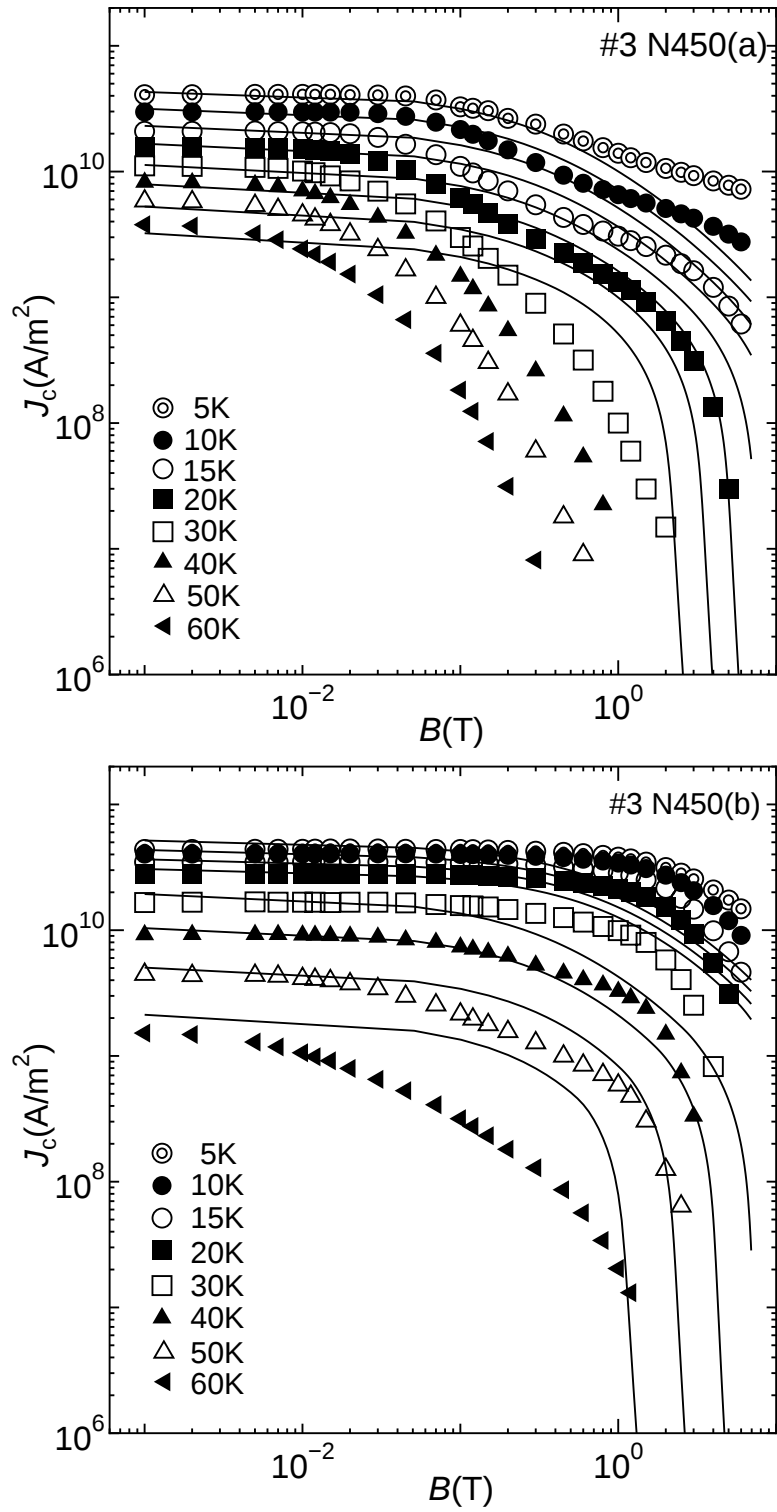


図 3.10. 試料 #3 N450 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と理論値のフィッティング

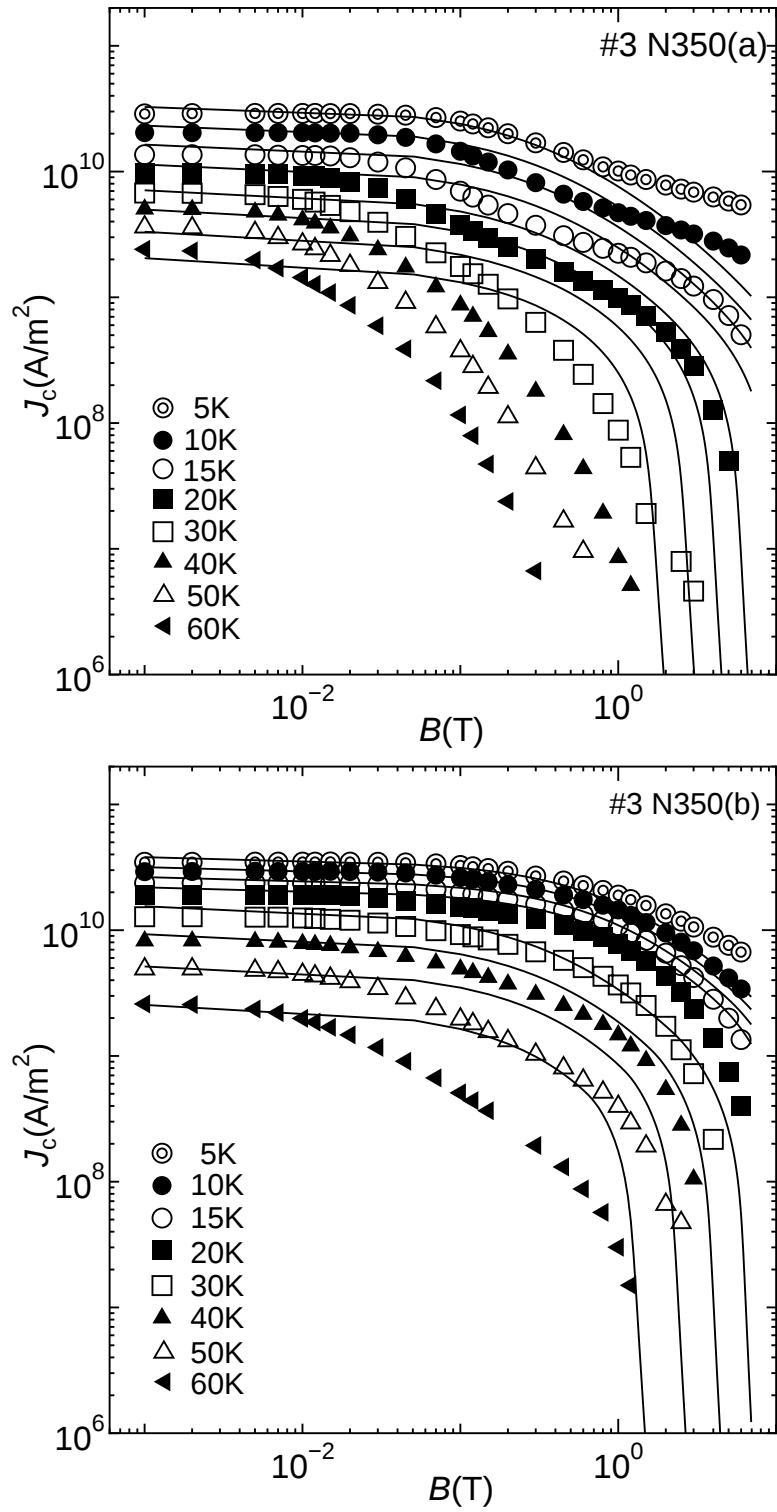


図 3.11. 試料 #3 N350 におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と理論値のフィッティング

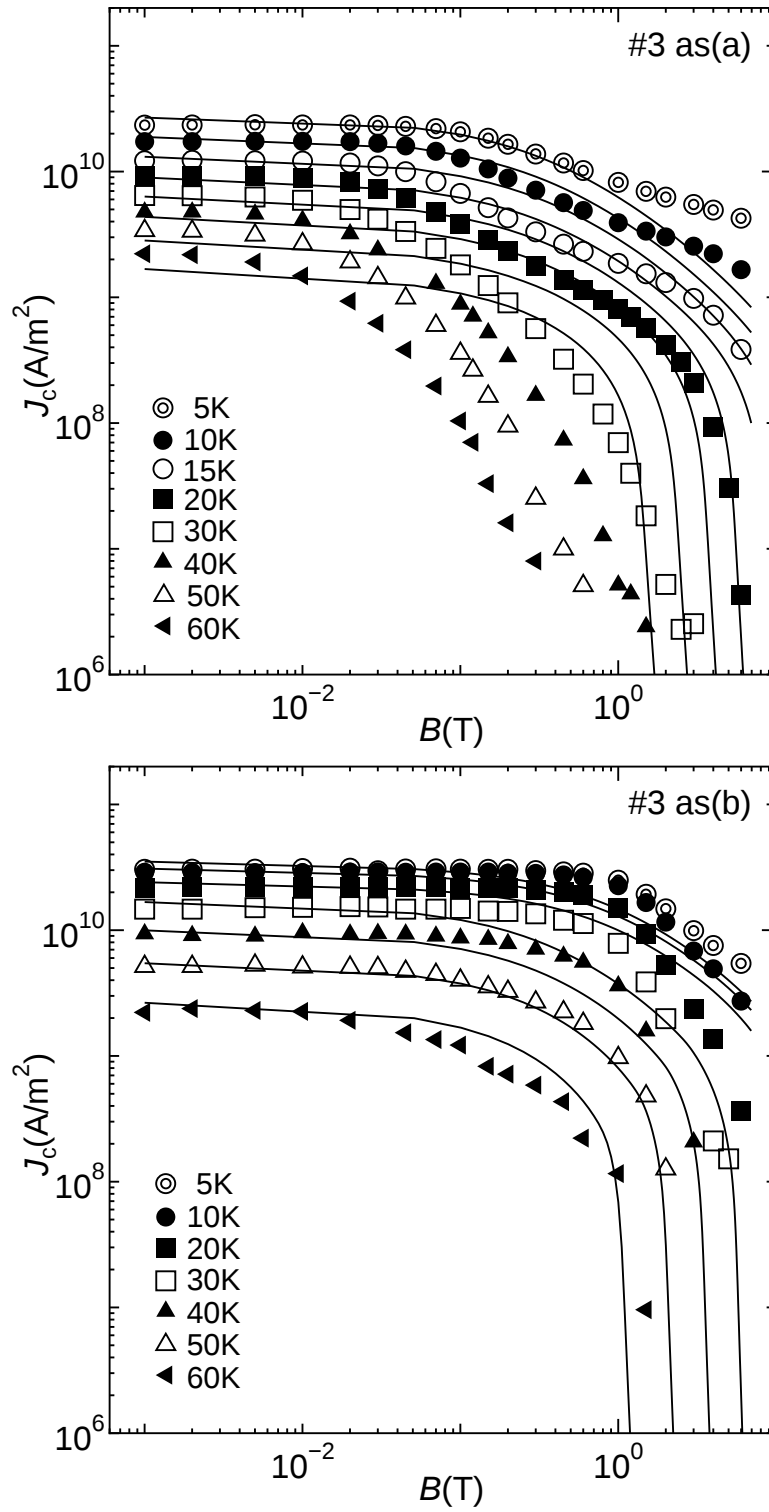


図 3.12. 試料 #3 as におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と理論値のフィッティング

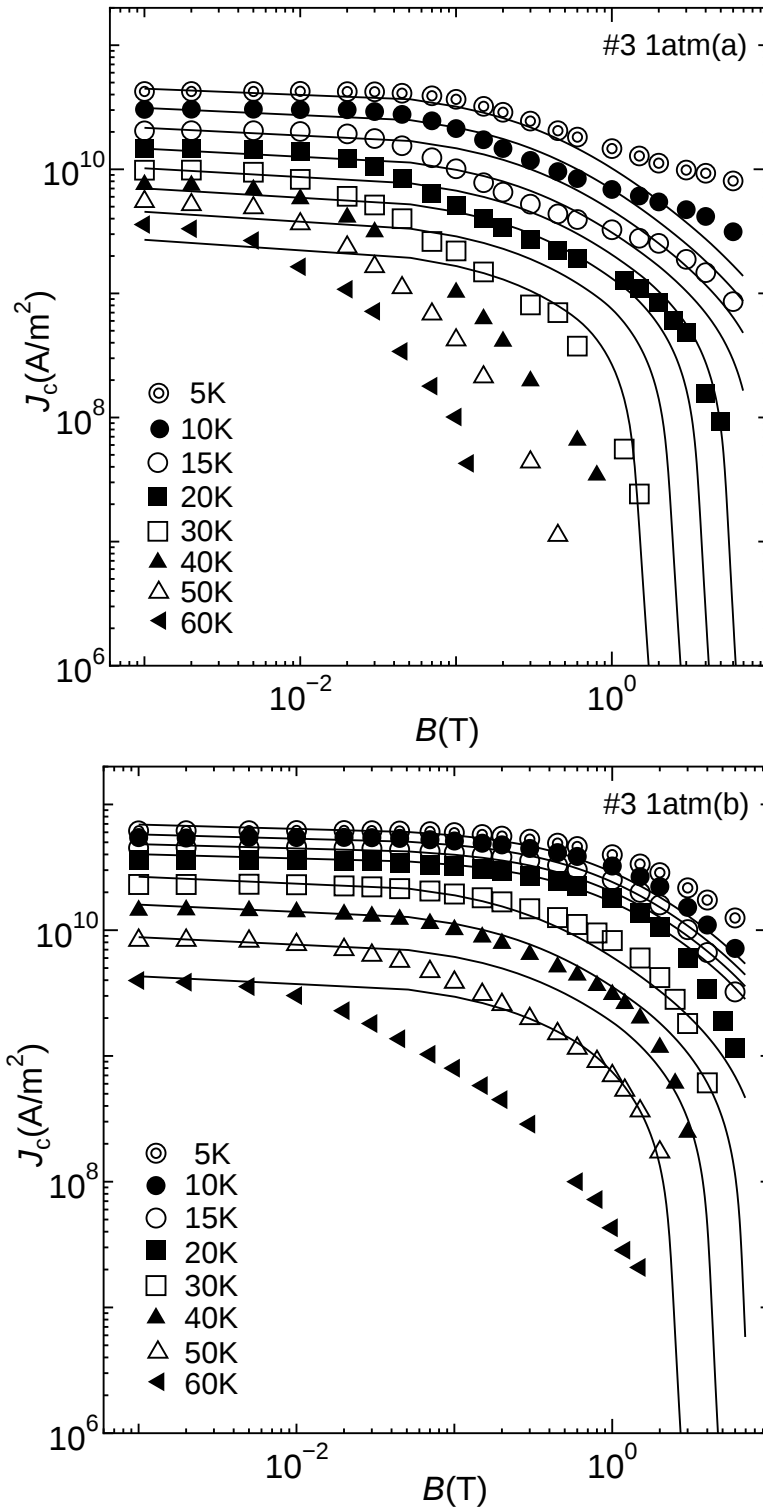


図 3.13. 試料 #3 1atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と理論値のフィッティング

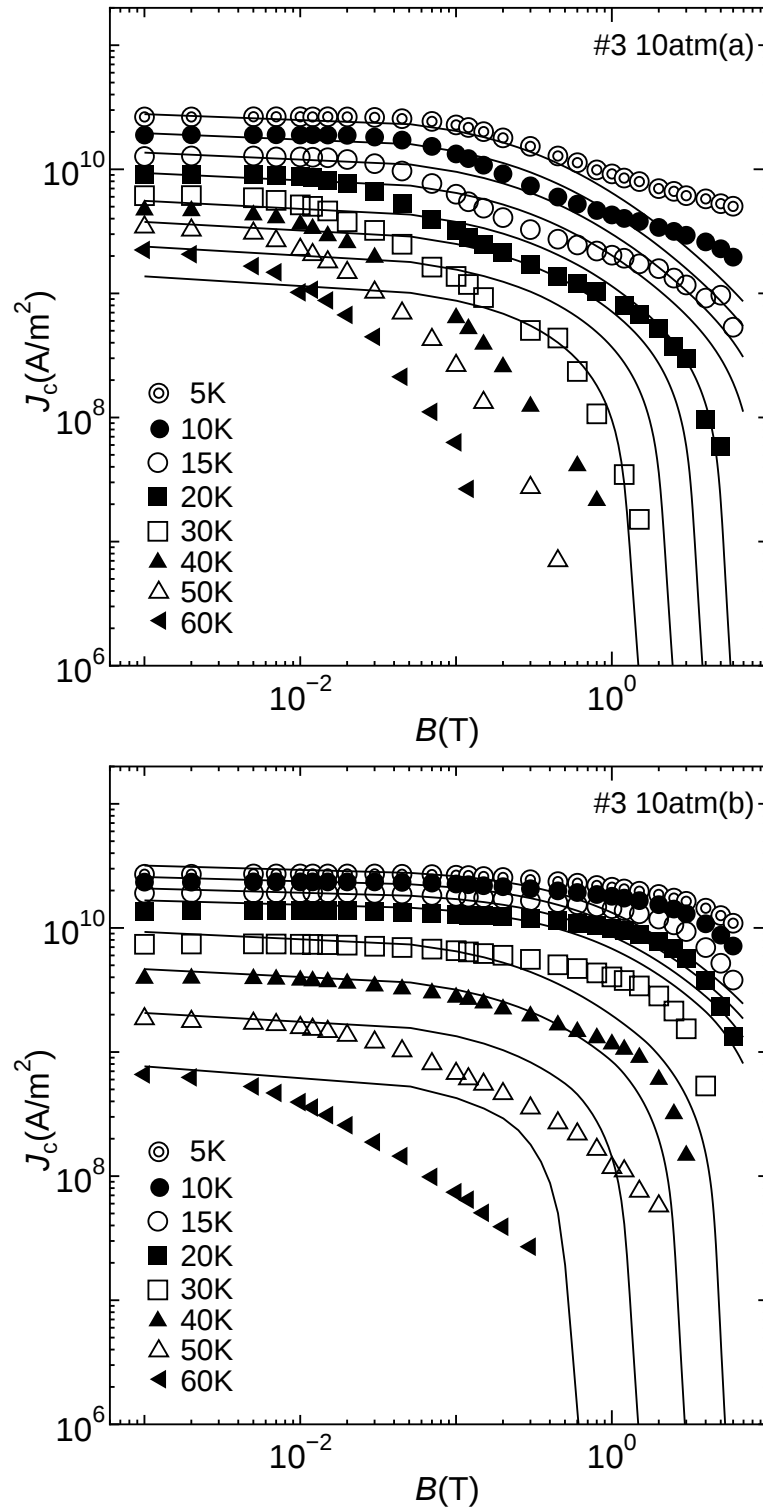


図 3.14. 試料 #3 10atm におけるイオン照射前 (a)、照射後 (b) の実験値と理論値のフィッティング

3.4 集合的ピンニング理論による柱状欠陥による J_{c0s} の評価

今までの研究では熱力学的臨界磁界 B_c および凝縮エネルギー密度の解析には、照射後の試料について 3.3 節で求めたフィッティングパラメーターより算出した J_{c0} を用いてきた⁹⁾。しかし、低温低磁界において各試料の J_c は照射前後で 2 倍程度の向上しかみられないため、Bi-2212 試料のように重イオン照射により導入された柱状欠陥がピンとして完全に支配的になっている⁷⁾ とは限らない。

よって、本研究では図 3.15 のように柱状欠陥以外に残留ピンが点ピンとして存在していることを考慮し、仮想的な臨界電流密度 J_{c0} は、加算理論での柱状欠陥のピンから予想される J_{c0s} と残留ピンの寄与 J_{c0m} の働きによって決定されると考えた。

集合的ピンニング理論により、柱状欠陥のピンから予想される J_{c0s} は、

$$J_{c0s} = (J_{c0}^2 - J_{c0m}^2)^{1/2} \quad (3.1)$$

で表され、この J_{c0s} を用いて解析を行う。

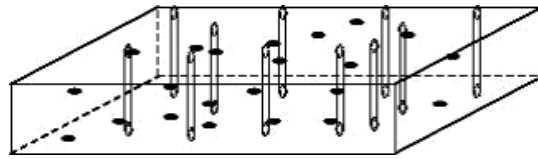


図 3.15. 照射後の試料におけるピンのイメージ

3.5 凝縮エネルギー密度

図 3.16 に 3.4 節で算出した柱状欠陥のピンから予想される J_{c0s} から得られた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¹⁰⁾ を用いている。

図をみると低温に近づくに従って、凝縮エネルギー密度は向上していることが分かる。しかし、極低温においては逆に凝縮エネルギー密度が減少している。通常、このように凝縮エネルギー密度がピークを取ることはない。この原因として重イオン照射の前後で試料の臨界電流密度の温度依存性が大きく変化してしまったことが挙げられる。

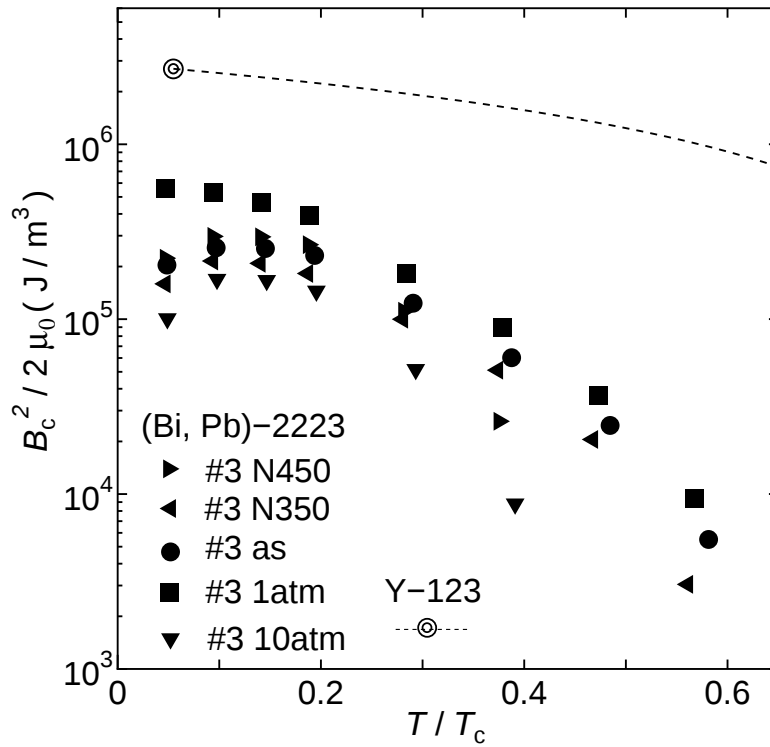


図 3.16. 凝縮エネルギー密度の温度依存性

図 3.17 に各試料の低磁界における臨界電流密度の温度依存性を示す。照射前の試料に着目すると、 $T > 20$ K の範囲では温度の低下に従って J_c は緩やかに向上しているのに対して、 $T < 20$ K では温度の低下に従って J_c は急激に向上している。つまり温度依存性が 20 K 付近を境にして異なっていることが分かる。この原因としては、20 K 以下の低温側では Bi-2212 と同様に⁷⁾ 磁束線が 2 次元–3 次元転移を起こし、ランダムに分布する点状ピンに強くピン止めされることが考えられる。

続いて照射後の試料に着目すると、照射前にみられた 2 つの異なる温度依存性がみられないことがわかる。この 2 次元相転移が確認できない原因として、照射によって導入された柱状欠陥が長さ方向に強く磁束を止めてしまうことから、磁束線の 2 次元状態への転移を止めて擬 3 次元状態を実現したことが考えられる。

このような照射の前後で 20 K 付近を境にした相転移の有無が変化する現象は Bi-2212 でも確認できるため⁷⁾、同じような構造を持つ (Bi, Pb)-2223 でも同様に起きたのだと考えられる。また、このように照射前後で温度依存性が異なるピンが効いてくることが原因で 5 K 付近の極低温では J_c の向

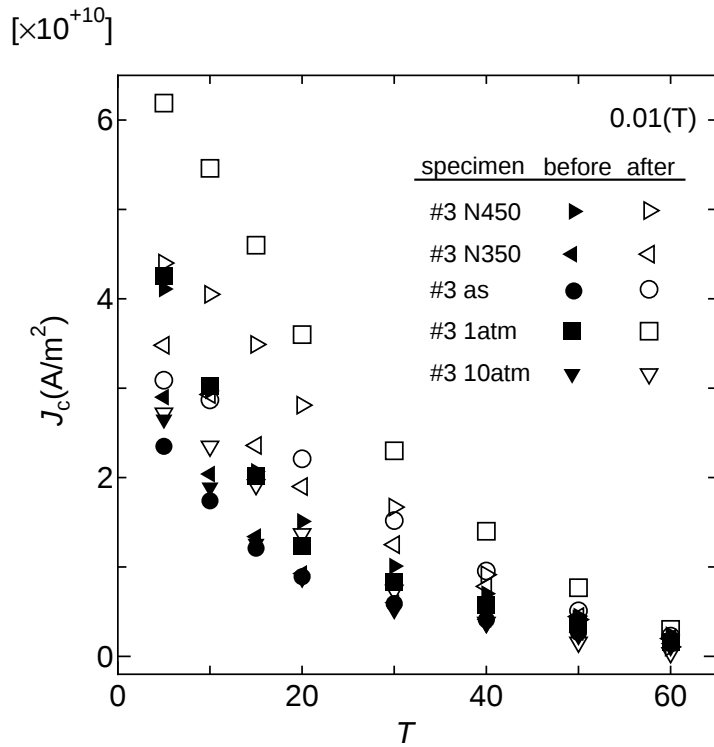


図 3.17. 低磁界における臨界電流密度の温度依存性

上する率が比較的小さくなっている。しかし、Bi-2212 の場合では本研究で照射を行った (Bi, Pb)-2223 に比べて J_c の向上する率が非常に高いため⁷⁾、(Bi, Pb)-2223 についても照射量を増やすことで、更なる J_c の向上が期待される。

3.1 式は残留ピンと柱状欠陥によるピンの温度依存性が同じような関数形を持つ場合のみに適応するため、今回のように関数形が異なる試料の場合には完全に正確な結果は得られない。しかし、図 3.16 より凝縮エネルギー密度は全温度領域において試料 #3 1atm が明らかに高いことがわかる。よって J_c や B_i と同様に凝縮エネルギー密度に関しても 1 気圧付近での酸素アニールが最適ドープ条件に近いのではないかと考えられる。

本研究において 3.4 節の集成的ピンニング理論を用いる問題点としては、先ほど述べたように、残留ピンと柱状欠陥によるピンの温度依存性が違うということである。そして照射前の試料における低温での 2 次元状態への相転移による J_c の増大分を差し引いたために図 3.16 における凝縮エネルギー密度の規格化温度依存性にピークが生じている。しかしながら、差し引く値は擬 3 次元状態における残留ピンによる J_c への寄与でなければ

ならず、それは実験では確認できず、また理論的にも評価が困難である。

解決策として最も容易であると考えられるのは残留ピンの影響を相対的に少なくすることである。具体的には、本研究では重イオン照射はマッチング磁界 B_ϕ を 1 T として行っていたが、これを更に大きな値にして照射量を増やすのである。これにより J_c 特性の更なる向上が期待でき、本研究で用いた試料よりも柱状欠陥に支配的となるため、集合的ピンニング理論を用いる必要がなくなる。

他にも、特に $T < 20$ K において残留ピンを過大評価している可能性を考慮する方法がある。照射による T_c の劣化や、照射によって残留ピンが物理的損傷を受けていることが考えられるため、この場合は 3.1 式の J_{c0m} を小さくする必要があるが、具体的にどの程度まで小さくするのか指標が足りず困難が予想される。

また、照射前の試料について $T > 20$ K の高温での「3次元ピンニング」状態のピン力のスケール則を利用することが考えられる。今後の方針としては、この方法で更に正確な凝縮エネルギー密度を評価することを試みる。

第 4 章 結論

4.1 結論

本研究では酸素含量を制御した (Bi, Pb)-2222 単結晶の超伝導特性を調べた。その手段としてキャリアのドーピング状態を変えるため、酸素または窒素アニール条件を変えて作製した (Bi, Pb)-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るなど超伝導特性を調べた。その結果を以前作製した試料や Y-123 の結果と比較し、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。

- 用意した各試料の再現性については確認できた。 T_c が最も大きな値を取る最適ドーピング条件は試料中の #3 N350 であり、 T_c を増加させるためには酸素を若干抜く必要があることが分かった。また重イオン照射により円柱状欠陥周辺に出来た歪みによって、 T_c はドーピング状態に無関係に減少することが分かった。
- 重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 30 K の中温度領域では、照射により低磁界で 9 倍程度まで J_c が向上しており、照射量を増やせば J_c は更に向上すると考えられる。各試料を比較すると、1 気圧で酸素アニールを行った試料の J_c が最も高い結果となった。これは以前作製した試料と同様の結果であり、 J_c という観点からみた最適ドーピング条件は酸素アニールを 1 気圧とすることであると分かった。
- 酸素アニール処理によりキャリアのドーピングが進んだ結果、超伝導体の次元性が改善され B_i の向上がみられた。特に 1 気圧で酸素アニールした試料の B_i が非常に高い値を取ったが、 J_c の場合と同様に 1 atm を

超える酸素アニールを行った試料は逆に B_i が低い値となった。マッチング磁界 B_ϕ を 1 T に合わせたことで B_i が B_ϕ よりも低い状態で柱状欠陥がピンニングセンターとして有効に働かず、重イオン照射後の試料の B_i は高温領域で急激に減少した。このことから照射前ではアニール条件が B_i の結果に影響を与え、照射後では B_ϕ が B_i の結果に影響を与えることが分かった。

- 凝縮エネルギー密度を更に詳しく解析するために集合的ピンニング理論を用いた。しかし残留ピンと重イオン照射で導入した柱状欠陥によるピンの温度依存性が異なっていた為に正確な値が算出できなかった。この解決策としては、重イオン照射によって試料に導入する柱状欠陥を更に増やし、残留ピンの影響を相対的に小さくすることが挙げられる。これにより集合的ピンニング理論を使わずに解析が可能となる。その他に $T < 20$ K における残留ピンを過大評価している可能性が考えられ、この値を小さくすることで更に正確な凝縮エネルギー密度を算出できるが、具体的にどの程度まで小さくするのか指標が足りず困難が予想される。しかし、完全に正確な値でないにしても、凝縮エネルギー密度については J_c などと同様に 1 atm で酸素アニールを行った試料が明らかに高い値を示しており、この条件が凝縮エネルギー密度の観点からみた最適ドーピング条件であることが分かる。
- T_c に関する最適ドーピング条件と J_c や凝縮エネルギー密度に関する最適ドーピング条件は異なっており、これは T_c には CuO_2 面のキャリア密度が影響するが、 J_c や凝縮エネルギー密度には CuO_2 面とブロック層のキャリア密度の両方に影響を受けることが原因である。よって T_c の影響をあまり受けない程度まで酸素をドーピングすることが、超伝導特性を向上させる上で重要になることが分かった。
- 今後の方針としては、照射前の高温での「3次元ピンニング」状態のピン力のスケール則を利用することで、更に正確な凝縮エネルギー密度を評価することを試みる。

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い下さった東京工業大学の野村朋哉さん（現 古河電気工業株式会社）、本橋輝樹助手（現 北海道大学）、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) 河合真司: Bi-2223 単結晶超伝導体の凝縮エネルギー密度 [九州工業大学卒業論文 平成 19 年]
- 10) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, F. Holtsberg: Phys. Rev. Lett. 648–651 (1991) 67.
- 11) T. Nomura, T. Motohashi, S. Lee, M. Karppinen and H. Yamauchi, Physica C **426** (2005) 505.