

Bi-2212 単結晶における臨界電流密度の異方性の評価

松下研究室
大庭 一晃

平成 21 年 2 月 24 日
電子情報工学科

目次

第 1 章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.1.1	PIT 法	2
1.2	Bi-2212 単結晶	2
1.2.1	酸化物超伝導体	2
1.2.2	ジョセフソン効果	3
1.2.3	Bi-2212 単結晶	3
1.2.4	フローティングゾーン法	4
1.2.5	定比組成と不定比組成について	4
1.3	電気的異方性	4
1.3.1	単結晶の組成比	5
1.4	本実験の目的	5
第 2 章	実験	6
2.1	試料	6
2.2	SQUID 磁力計を用いた直流磁化測定	7
2.2.1	c 軸 [平行に外部磁界を印加した場合]	7
2.2.2	J_c^{ab} と J_c^c の分離	8
第 3 章	実験結果および検討	11
3.1	実験結果	11
3.1.1	c 軸平行に外部磁界を印加したときの J_c	11
3.2	Bi-2212 単結晶の電気的異方性	16
3.2.1	定比試料について	16
3.2.2	不定比試料について	23

第 4 章	結論と今後の課題	29
4.1	結論	29
4.2	今後の課題	30
付録 A		31
A.1	臨界状態モデル	31
A.1.1	Bean-London モデル	32
A.2	試料面を外部磁界に対し 傾けたときの臨界電流密度	33
参考文献		37

表目次

2.1	試料の諸元	6
-----	-----------------	---

目次

1.1	住友電気工業株式会社-超伝導ケーブル [2]	2
1.2	Bi-2212 超伝導体の結晶構造	3
1.3	臨界電流密度と印加磁界	5
2.1	直流磁化法	7
2.2	外部磁界と試料の方向	8
2.3	ab 平面方向に外部磁界を印加したときの遮蔽電流 1	9
2.4	ab 平面方向に外部磁界を印加したときの遮蔽電流 2	10
3.1	$J_c - B$ 測定	11
3.2	10 K での $J_c - B$ 特性	12
3.3	15 K での $J_c - B$ 特性	12
3.4	20 K での $J_c - B$ 特性	13
3.5	25 K での $J_c - B$ 特性	13
3.6	30 K での $J_c - B$ 特性	14
3.7	40 K での $J_c - B$ 特性	14
3.8	$B=0.01$ T での $J_c - T$ 特性	15
3.9	$J_c - B$ 測定	16
3.10	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (10 K)	17
3.11	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (15 K)	17
3.12	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (20 K)	18
3.13	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (25 K)	18
3.14	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (30 K)	19
3.15	定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (40 K)	19
3.16	定比試料#21 における $B=0.001$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)	20

3.17	定比試料#21 における $B=0.003$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)	20
3.18	定比試料#21 における異方性 (J_c^{ab}/J_c^c) の平均	21
3.19	定比試料#21 の $J_c^{ab} - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)	22
3.20	定比試料#21 の $J_c^c - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)	22
3.21	不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (10 K)	23
3.22	不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (20 K)	24
3.23	不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (25 K)	24
3.24	不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (30 K)	25
3.25	不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (40 K)	25
3.26	不定比試料#11 における $B=0.003$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)	26
3.27	不定比試料#11 の $J_c^{ab} - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)	27
3.28	不定比試料#11 の $J_c^c - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)	28
A.1	超伝導体平板の増磁と減磁の様子	32
A.2	外部磁界を傾けたときの θ と ϕ の関係	33

第 1 章

序章

1.1 はじめに

1911 年、オランダのヘイケ・カメリン・オンネス (Heike Kamerlingh Onnes) は水銀を液体ヘリウムで冷却していったとき、温度が約 4 K で電気抵抗が測定できないほど小さい値になることを発見し、この事を超伝導現象と名付けた。この発見以来、水銀以外の様々な超伝導体が発見されてきた。1957 年にジョン・バーディーン (John Bardeen)、レオン・クーパー (Leon Neil Cooper)、ジョン・ロバート・シューリーファー (John Robert Schrieffer) により、超伝導発現機構を説明する BCS 理論が発表された。BCS 理論によると、超伝導体が超伝導状態から常伝導状態に変わる温度 (臨界温度 T_c) の上限は、30 K から 40 K であると考えられていた。

しかしながら、1986 年にヨハネス・ゲオルグ・ベドノルツ (Johannes Georg Bednorz) とカールアレクサンダー・ミュラー (Karl Alexander Muller) により銅を含む酸化物が 30 K の臨界温度を示す報告が発表された。そして、酸化物超伝導体の研究が始まった。そして、わずか 3 ヶ月後には、Y 系と呼ばれる銅酸化物において、臨界温度が約 92 K に達した。これは BCS 理論の予想の臨界温度を大きく上回った結果であり、酸化物超伝導体の分野の将来性が確立された。

主な銅酸化物超伝導体は Y 系と Bi 系に分類される。Y 系とは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\varepsilon}$ (ε は酸素欠損量である) で構成されていて、臨界温度は約 92 K で液体窒素沸点 (77.3 K) を大きく上回っている。Bi 系と比較すると、高温高磁界での臨界電流密度 J_c は高い。しかし、生産コストが高く、生産に時間がかかるという欠点がある。

Bi 系は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ で構成されていて、Bi-2201、Bi2212、Bi-2223 に分類される。Bi-2201 以外の臨界温度は 80 K 超で、Y 系と同様に、液体窒素沸点を上回ってい

る。液体ヘリウム沸点 (4.2 K) 付近では高磁界での使用は可能であるが、液体窒素沸点付近の比較的高温では、磁界があると超伝導電流はほとんど流れない。しかしながら、線材は銀被覆法 (Powder In Tube method, PIT 法) で作成され、比較的容易に配向させることができ、長尺可能であるという、商用での作製が安易ということから、送電ケーブルや、低温ではリニアモーターカー、高温では電力ケーブルに応用されている。



図 1.1 住友電気工業株式会社-超伝導ケーブル [2]

1.1.1 PIT 法

Bi 系超伝導線材の作製方法である。例として Bi-2212 で説明する。Bi-2212 の組成に近い前駆体粉末を銀パイプに詰め、スエージングと線引きにより直径約 1 mm の線にする。そしてこれを 1 軸圧延による反復工程により、厚さ 40 ~ 200 μm のテープにする。そして、熱処理を行い、Bi-2212 融点よりわずかに高い部分溶解状態からの徐冷により、Bi-2212 相が銀テープに沿って、 c 軸平行になるように配向した組織を得る。一般には、層状の Bi-2212 相以外に、Bi-2201 や $(\text{Sr}, \text{Ca})_m\text{Cu}_n\text{O}_x$ のような Bi-free 相、 $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_x$ のような Cu-free 相が少量共存した組織となる。

1.2 Bi-2212 単結晶

1.2.1 酸化物超伝導体

J.G.Bendnorz, K.A.Muller が Ba-La-Cu-O 系の電気抵抗が温度 30 K 近傍から急に減少する事を発見した。その後、ヒューストン大学のチュー (Chu) 達は、La を Y で置換し

た Y-Ba-Cu-O 系酸化物の T_c が液体窒素沸点 (77.3 K) を超えることを発見した。この発見により、それまで冷却に使用されていた高価な液体ヘリウムを使用せずに、液体窒素での冷却で T_c に達するので酸化物超伝導体は注目される事となった。Y-Ba-Cu-O 系酸化物は幾つかの化合物からなる混合相であったが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\varepsilon}$ (ε は酸素欠損量である) が超伝導であり、その T_c が約 90 K であることが明らかになった。層状ペロブスカイト構造を基本とする酸化物超伝導体は続々発見され、 T_c が更新されていった。

1.2.2 ジョセフソン効果

超伝導体でごく薄い絶縁体膜を挟んで接合したとき、超伝導電子対がトンネル効果により、絶縁体膜を量子力学的に通過して超伝導電流が流れる効果である。このとき流れる電流は絶縁体の厚さが 0.1 nm の差で 1 桁変わり得るほど変化が激しい。

1.2.3 Bi-2212 単結晶

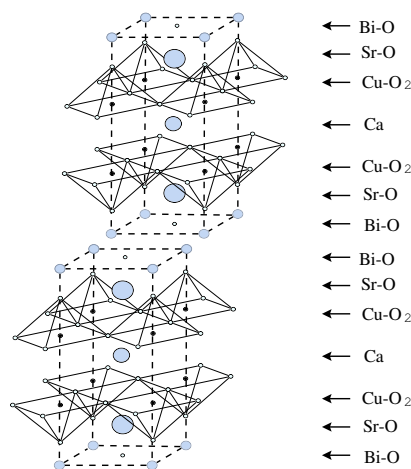


図 1.2 Bi-2212 超伝導体の結晶構造

Bi-2212 超伝導体は、図 1.2 のような変形ペロブスカイト構造をしている。CuO₂ – Ca – CuO₂ は超伝導層であり、超伝導電流が流れる部分である。SrO-BiO-SrO はブロック層であり、電気伝導率が低く、絶縁層と呼ばれている。このように Bi 系はブロック層の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いる。Bi-2212 単結晶は、フローティングゾーン法 (Floating Zone method, FZ) と呼ばれる方法で作成されており、その方法については次小節に示す。Bi-2212 単結晶の特徴は、比較的安易に作成することができ、性質の似ている Bi-2223 の基礎研究に用いられる。酸化物超伝導体は電

気伝導性の良い超伝導層と絶縁層であるブロック層が交互に重なる層状構造をしている。Bi-2212 はブロック層 (絶縁層) が厚く、異方性が大きいという特徴がある。また同じ酸化物超伝導体である Y 系と比較すると、高温での超伝導特性は低く、低温では Y 系と同程度の高い超伝導特性を示す。異方性を改善させることより、低温での超伝導特性は Y 系を超える可能性があると期待されている。

1.2.4 フローティングゾーン法

フローティングゾーン法とは、単結晶の作成方法の一つで、原料となる多結晶を上部から供給し、多結晶と単結晶の間に融液を作り、全体を下方移動させ、融液を冷却して単結晶を得る方法である。るつぼを使用しないで作製するので、結晶中に酸素等の不純物が混入しにくく、非常に高純度な試料を作製することが可能である。

1.2.5 定比組成と不定比組成について

近年まで、銅酸化物超伝導体は Bi 系は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ のような比率で構成されているとされてきた。しかし、無機物化合物の結晶では、構成元素の比率が一定な整数にならないことが多い。これを不定比組成という。『一つの化合物を構成する元素の質量の比は一定である』という定比例の法則がある。しかしながら、20 世紀に入り化学分析の精度が向上してくると、定比組成からのずれ (不定比性) を示す化合物が存在することが明らかになった。

原因は結晶格子中に種々の格子欠陥によって不定比組成になる [3]。具体的に超伝導体において不定比組成は、その部分に格子欠陥があり、超伝導特性に大きな影響を与えている。しかしながら、近年では定比組成の単結晶を作製する事ができるようになり、超伝導特性が組成比により大きく改善されることになった。

本研究に使用した試料は従来の定比組成では無い物と、近年可能となった組成比を定比にしたものを使用し、研究を行った。

1.3 電氣的異方性

電氣的異方性とは、結晶の ab 平面と c 軸方向に通電すると、電流量がに違いがあることである。異方性がゼロであれば ab 平面と c 軸方向のどちらに電流を流しても同じ量の電流が流れている状態を表す。酸化物超伝導体では、電流を良く通すブロック層と、電気伝導率が非常に小さいブロック層が c 軸方向に層状に結合しているため、 c 軸方向には、

超伝導層では超伝導電流、ブロック層ではジョセフソン電流となり、ブロック層では電流の流れが小さくなる。ただし、低温（約 25 K）付近では電氣的絶縁であるブロック層が超伝導特性を持つという説があるため、電氣的異方性の温度依存性が考えられる。

1.3.1 単結晶の組成比

1.4 本実験の目的

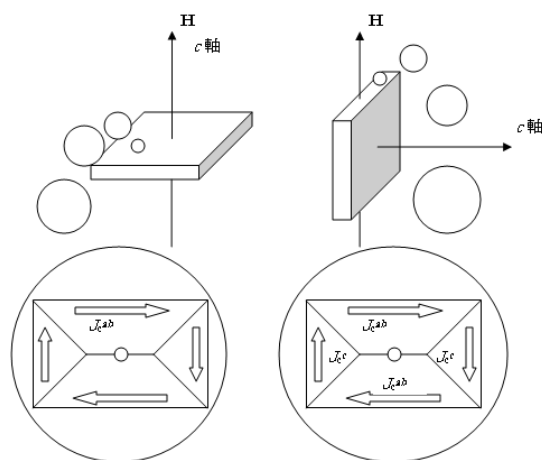


図 1.3 臨界電流密度と印加磁界

Bi-2212 は比較的安易に作成することができ、低温厚磁界での応用が期待されている。Bi-2212 はブロック層が厚く電磁的な異方性が大きいことにより、臨界電流密度 J_c がゼロとなる不可逆磁界が小さくなっている。これはキャリアドーピングによってブロック層の超伝導特性が向上し、異方性やピンニング特性が改善されることが分かった。また、近年では Bi-2212 定比組成単結晶の作製に成功しており、これによりブロック層の超伝導特性が改善し、 c 軸方向の臨界電流密度が特に改善され、臨界電流密度等の超伝導特性が大幅に改善されている。この c 軸方向の電流密度は商用に用いられている Bi 系超伝導体内の電流路を理解するためにも重要である。そこで本研究では、Bi-2212 単結晶の異方性を臨界電流密度の面から評価するために、図 1.3 のように ab 平面を流れる臨界電流密度を J_c^{ab} 、 c 軸方向の臨界電流密度を J_c^c に分離を行う。具体的には SQUID 磁力計を用いて、従来のモデルを拡張したモデルを用いて、 J_c^{ab} 、 J_c^c の計算を行う。その時、分離が成功しているかの比較に、 c 軸平行に磁界を印加した時の ab 平面内の臨界電流密度 J_c^{ab} の測定も行う。

第2章

実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は、東京大学でフローティングゾーン法により作製された Bi-2212 単結晶である。#11 と #21 は研究の過程で試料サイズの変更が必要であったので、カッターを用いて切断し、#21 から #21-1 と #21-2 を得た。試料の諸元等は以下に示す。

	試料	length[mm]	width[mm]	thickness[μ m]	T_c [K]
不定比	#11	2.3	1.6	24	88
定比	#21-1	1.0	0.2	26	89
	#21-2	1.5	0.26	26	
	#22	2.6	1.8	31	

表 2.1 試料の諸元

不定比試料の組成比は $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_y$ 、定比試料の組成比は $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_y$ である。

2.2 SQUID 磁力計を用いた直流磁化測定

2.2.1 c 軸 [平行に外部磁界を印加した場合]

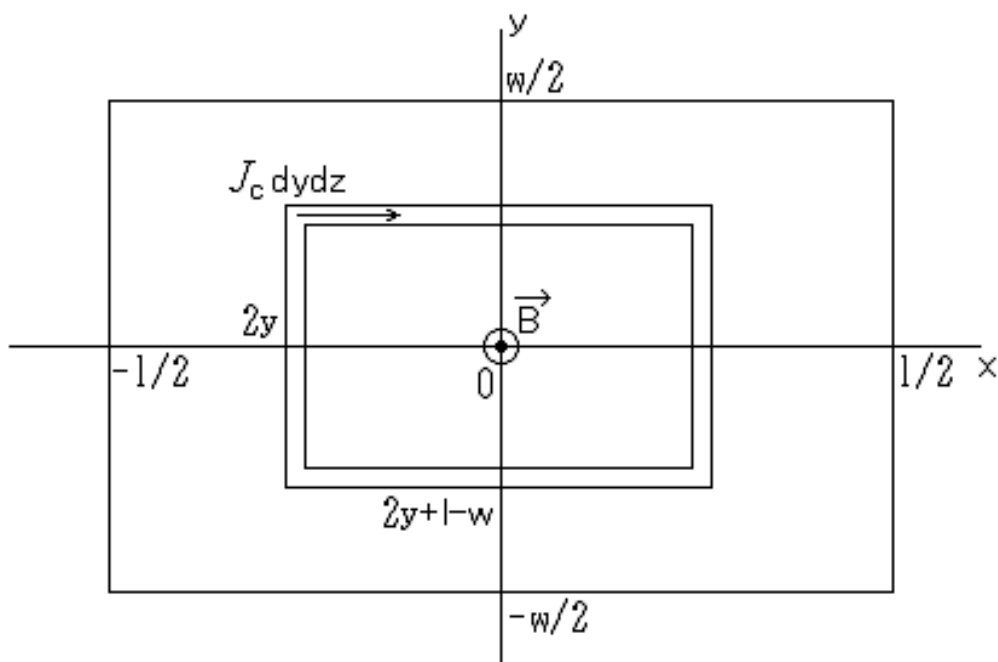


図 2.1 直流磁化法

超伝導体の直流磁化ヒステリシスの大きさから臨界電流密度を求める。これは試料が小さくて四端子がつけられない場合や、臨界電流値大きすぎて適当な電流源が無い場合等に用いられる。本研究では単結晶という非常に小さい試料を測定するので、SQUID 磁力計で測定を行う。直流磁化法で臨界電流密度を見積もる際に、環状電流の面積である試料の形状に注意すべきである。ここで試料を l (length), w (width), t (thickness) の直方体とし(ただし $l < w$ とする) 中心を原点におく。 z 軸方向 (t 方向) に磁界をかけて完全な臨界状態にあるとし、臨界電流密度の異方性が無く、かつ一様な密度の臨界電流密度 J_c が流れるとする。図 2.1 より、環状電流が作る面積を y で表すと、 $S = 2y(2y + l - w)$ であり、この環状電流による磁気モーメントは $dm = J_c S dy dz$ で与えられる。これより、

$$m = \int_{-t/2}^{t/2} dz \int_0^{w/2} 2J_c y(2y + l - w) dy = \frac{(3l - w)w^2 t J_c}{12} \quad (2.1)$$

これより、磁気モーメントの増磁過程と減磁過程の差分の Δm で表すと

$$J_c = \frac{6}{(3l - w)w^2t} \Delta m \quad (2.2)$$

により、実際に SQUID 磁力計で磁気モーメントの測定を行い、 J_c を導出する。

2.2.2 J_c^{ab} と J_c^c の分離

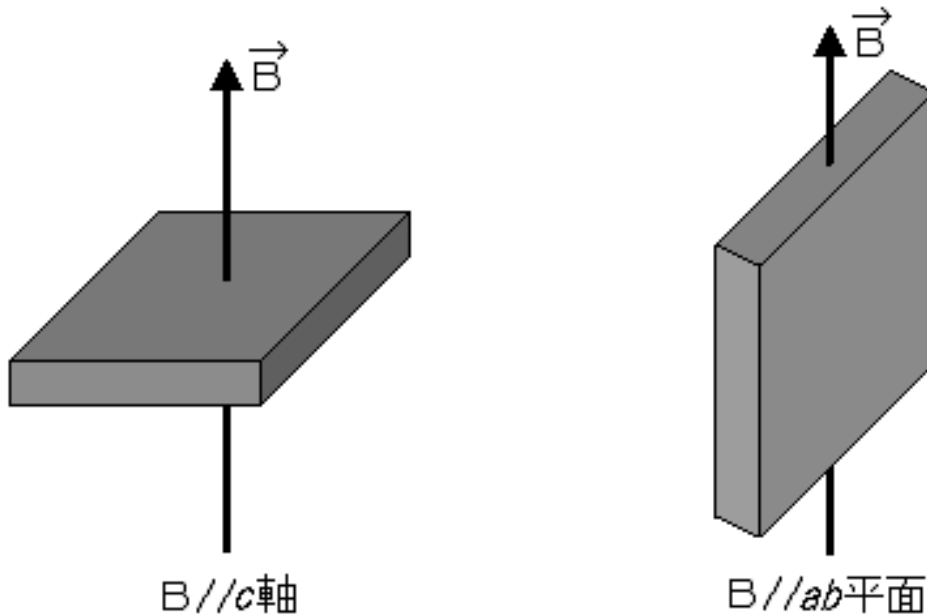


図 2.2 外部磁界と試料の方向

図 2.2 のように外部磁界に対し試料を設置して測定を行う。2.2.1 に示した J_c とは、図 2.2 左のように試料を設置し測定を行い ab 平面を流れる臨界電流密度とする。よって 2.2.1 節に示した J_c は c 軸平行に外部磁界を印加したときの J_c^{ab} ということである。区別しやすいように以後も J_c と表記する。一方、図 2.2 右のように試料を設置したときは、前述したものと違い、 ab 平面を流れる臨界電流密度 J_c^{ab} と c 軸方向に流れる臨界電流密度 J_c^c に分離される。以下にその導出方法を示す。

$J_c^{ab}/J_c^c > w/t$ のとき、遮蔽電流のパターンは図 2.3 の様になり、一般に

$$\Delta m_i = \frac{(3t_i - w_i J_c^c / J_c^{ab}) w_i^2 l_i}{6} J_c^c \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.3)$$

となる。2つの試料について測定した場合、

$$\Delta m_1 = \frac{(3t_1 - w_1 J_c^c / J_c^{ab}) w_1^2 l_1 J_c^c}{6} \quad (2.4)$$

$$\Delta m_2 = \frac{(3t_2 - w_2 J_c^c / J_c^{ab}) w_2^2 l_2 J_c^c}{6} \quad (2.5)$$

となり、これから

$$J_c^c = \frac{2(w_1^3 l_1 \Delta m_2 - w_2^3 l_2 \Delta m_1)}{w_1 w_2 l_1 l_2 (w_1 t_2 - w_2 t_1)} \quad (2.6)$$

$$J_c^{ab} = \frac{w_1^3 l_1 \Delta m_2 - w_2^3 l_2 \Delta m_1}{3(w_1^2 t_1 l_1 \Delta m_2 - w_2^2 t_2 l_2 \Delta m_1)} J_c^c \quad (2.7)$$

が得られる。

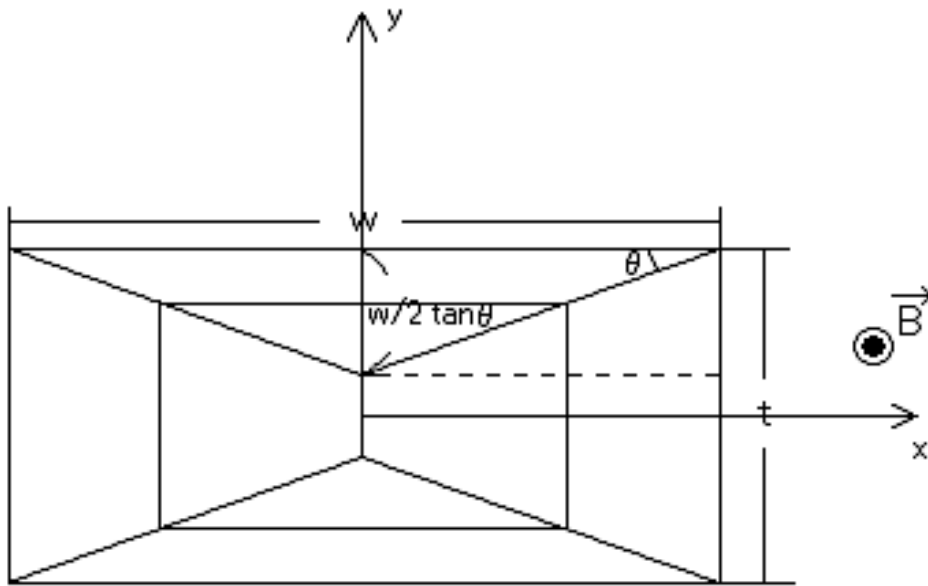


図 2.3 ab 平面方向に外部磁界を印加したときの遮蔽電流 1

$J_c^{ab} / J_c^c < w/t$ のとき、遮蔽電流のパターンは図 2.4 のようになり、一般に

$$\Delta m_i = \frac{(3w_i - t_i J_c^{ab} / J_c^c) t_i^2 l_i J_c^{ab}}{6} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.8)$$

となる。2つの試料について測定した場合、

$$\Delta m_1 = \frac{(3w_1 - t_1 J_c^{ab}/J_c^c) t_1^2 l_1}{6} J_c^{ab} \quad (2.9)$$

$$\Delta m_2 = \frac{(3w_2 - t_2 J_c^{ab}/J_c^c) t_2^2 l_2}{6} J_c^{ab} \quad (2.10)$$

となり、これから

$$J_c^{ab} = \frac{2(t_1^3 l_1 \Delta m_2 - t_2^3 l_2 \Delta m_1)}{w_1 w_2 l_1 l_2 (t_1 w_2 - t_2 w_1)} \quad (2.11)$$

$$J_c^c = \frac{t_1^3 l_1 \Delta m_2 - t_2^3 l_2 \Delta m_1}{3(t_1^2 w_1 l_1 \Delta m_2 - t_2^2 w_2 l_2 \Delta m_1)} J_c^{ab} \quad (2.12)$$

が得られる。これらの式により J_c^{ab} と J_c^c の分離を行う。

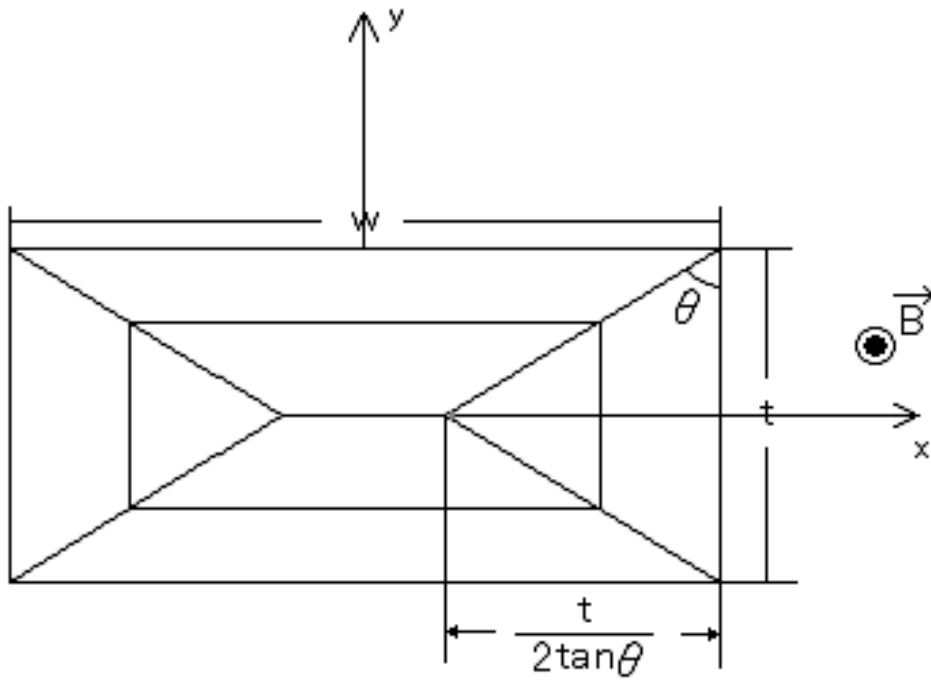


図 2.4 ab 平面方向に外部磁界を印加したときの遮蔽電流 2

第 3 章

実験結果および検討

3.1 実験結果

3.1.1 c 軸平行に外部磁界を印加したときの J_c

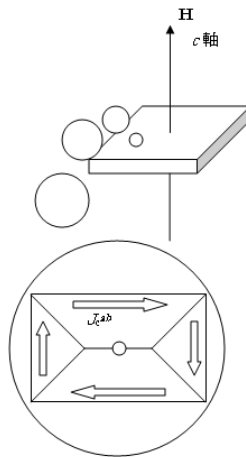


図 3.1 $J_c - B$ 測定

定比試料#22 と不定比試料#11 を c 軸方向に外部磁界を印加できるようにし、SQUID 磁力計に設置する。そして、プログラムを実行し、各温度ごとに増磁減磁を行い、磁気モーメントを求める。求めた磁気モーメントを用いて、2 章の 2.2.1 節で示したように J_c を求める。そして、得られた $J_c - B$ 特性を示す。

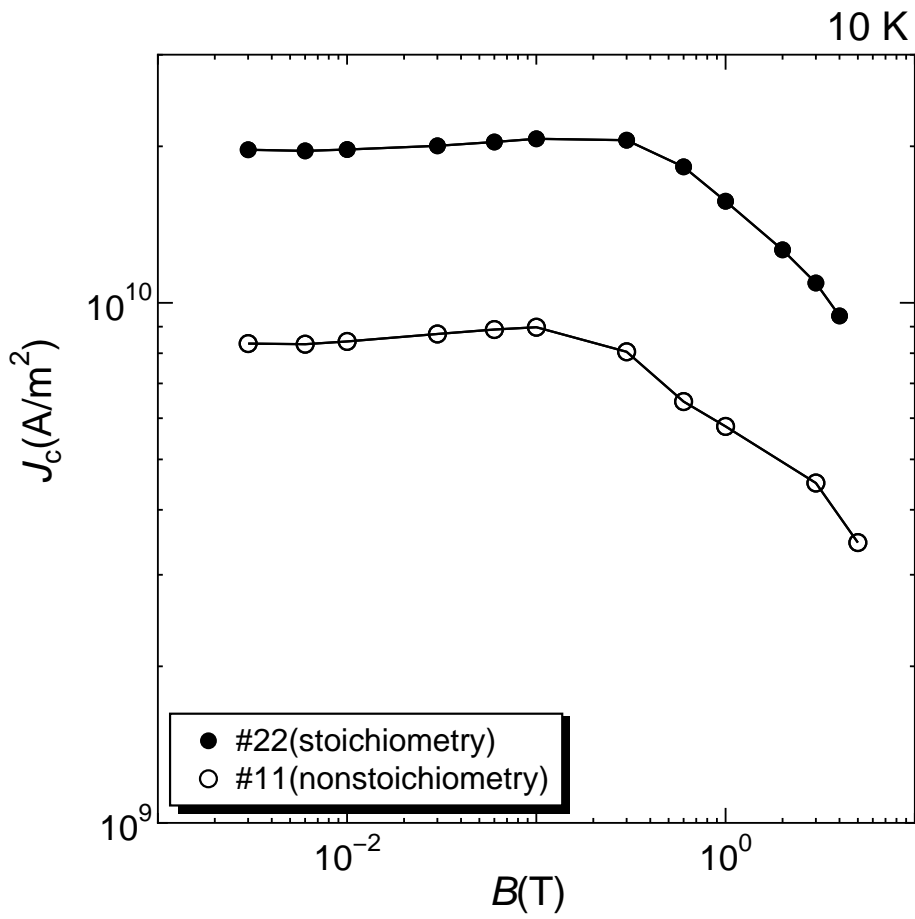


図 3.2 10 K での $J_c - B$ 特性

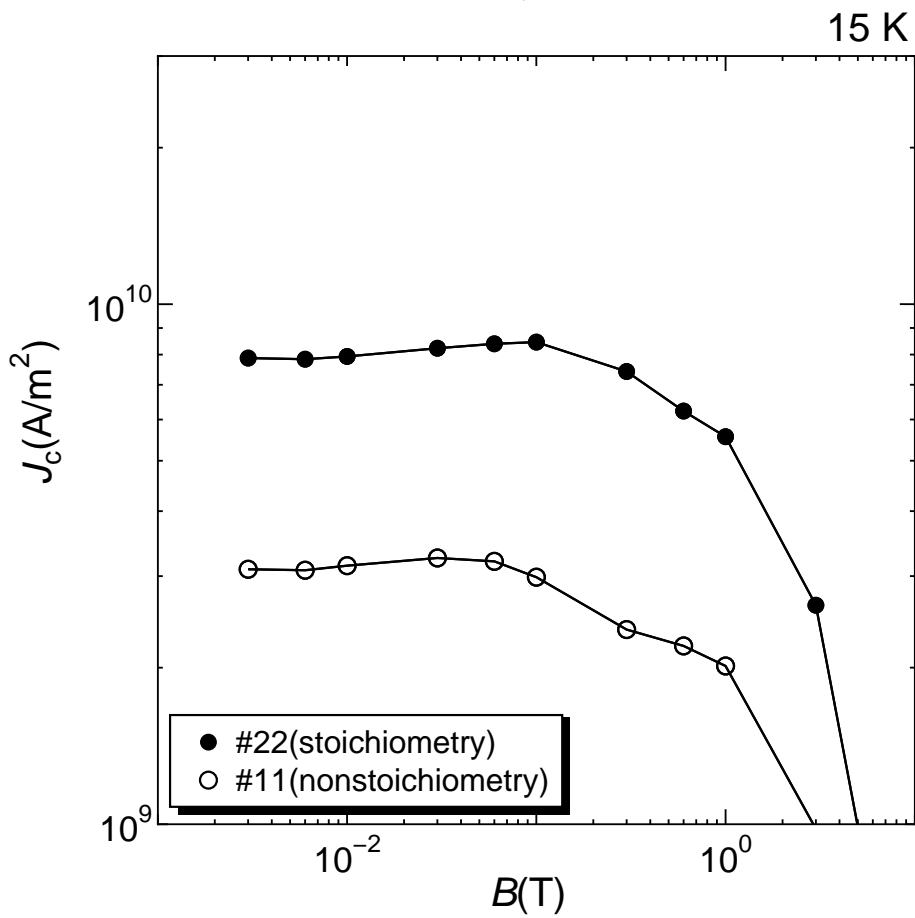


図 3.3 15 K での $J_c - B$ 特性

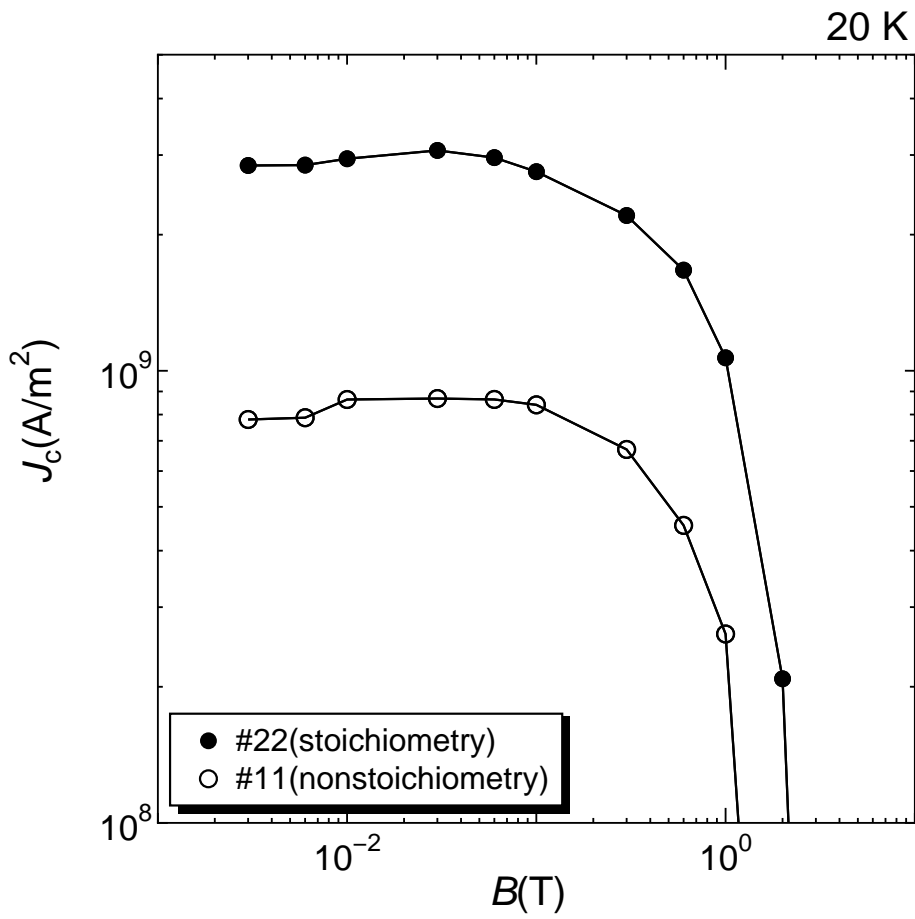


図 3.4 20 K での $J_c - B$ 特性

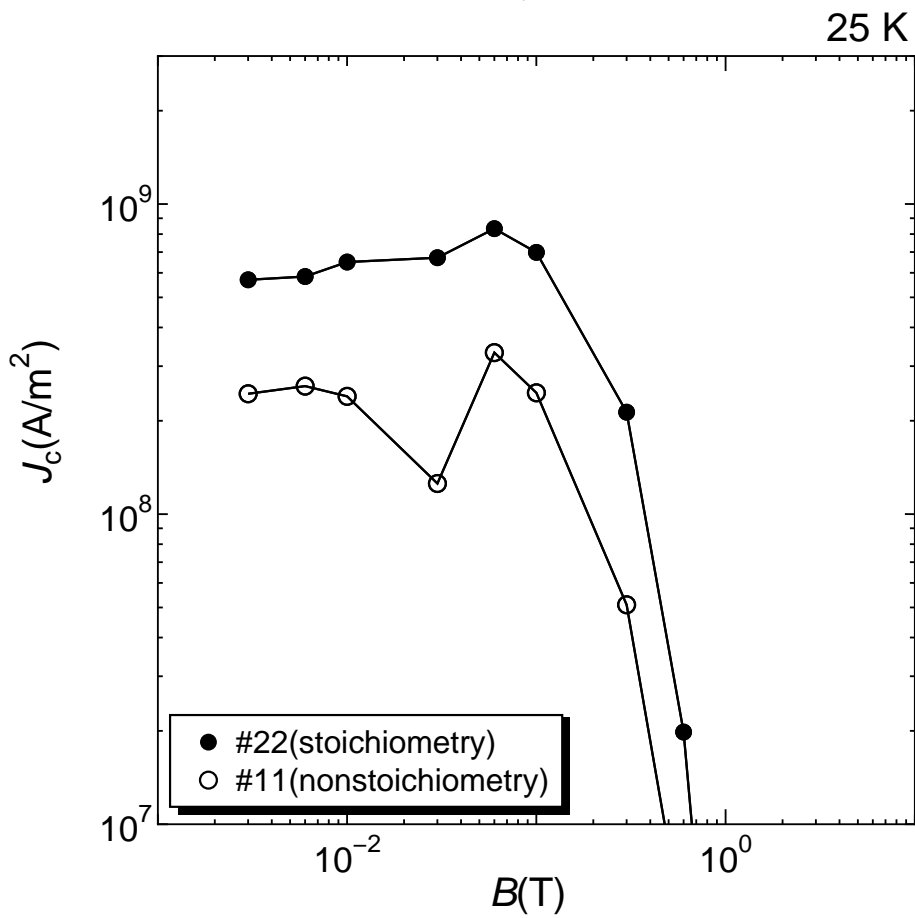


図 3.5 25 K での $J_c - B$ 特性

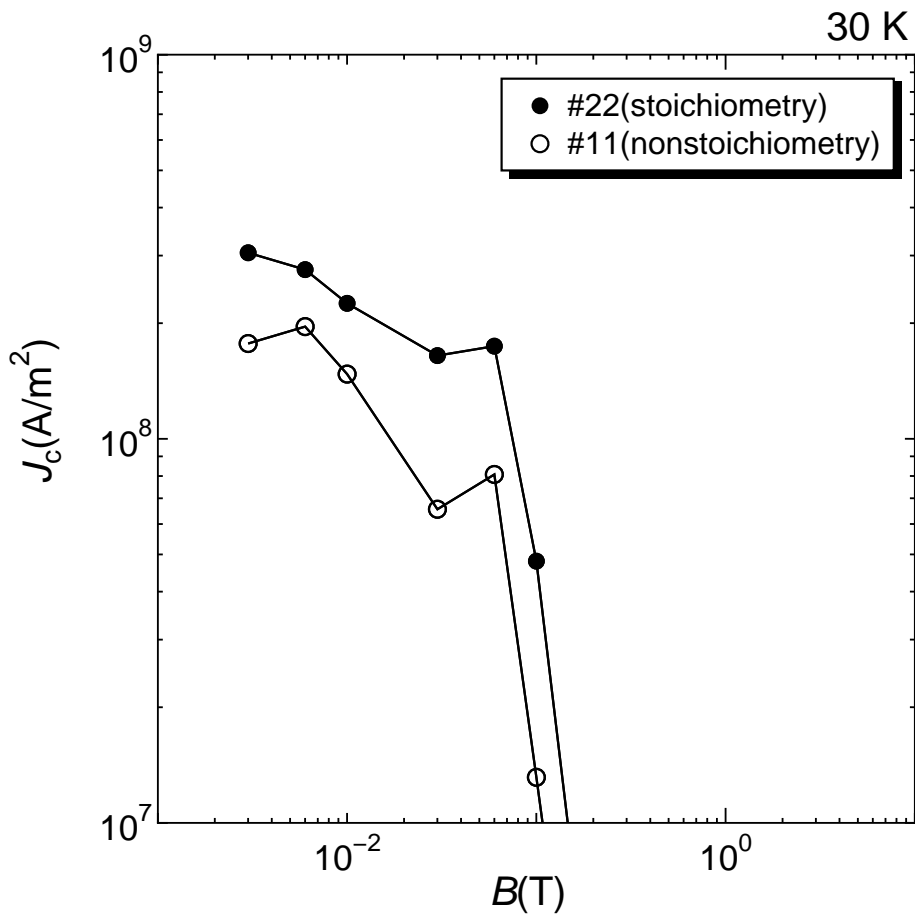


図 3.6 30 K での $J_c - B$ 特性

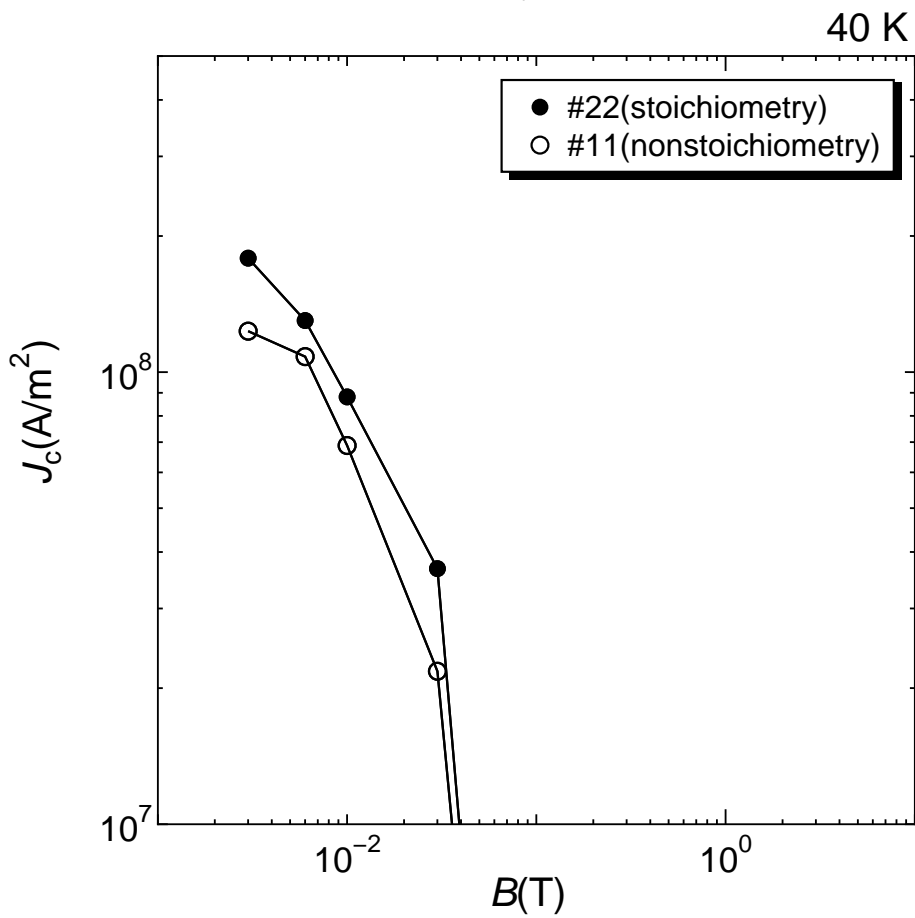


図 3.7 40 K での $J_c - B$ 特性

図 3.2 から図 3.7 までが、SQUID 磁力計を用いて実験し得られた磁気モーメントを 2 章の 2.2.1 で示した式を用いて出した J_c の磁界依存性の結果である。図からわかるように、Bi 系では外部磁界によって J_c の低下が激しい。これは、異方性が大きい超伝導体ではブロック層の超伝導性が劣り、 CuO_2 面を含めた全体の凝縮エネルギー密度が小さくなり、凝縮エネルギー相互作用によるピン止めの力が弱まる [4] からである。また、定比、不定比どちらも低温になるにつれ、 J_c の磁界依存性が良くなっている事がわかる。これは、低温で、ブロック層の超伝導特性が良くなっているからである。また、図 3.8 は、0.01 T での臨界電流密度の温度依存性を示した $J_c - T$ 特性である。この図より定比と不定比を比べると、定比のほうが全ての温度で J_c が向上し、磁界依存性も良くなっている事がわかる。また組成比が違くと温度依存性も図 3.8 より違うことが分かる。具体的には定比組成では 30 K を境として J_c の温度特性が大きく変化している。一方不定比組成では、25 K を境として 温度依存性が大きく変化している。この温度変化は磁束線系の転移によるものであり、0.01 T で顕著である。以上を踏まえ電氣的異方性について評価する。

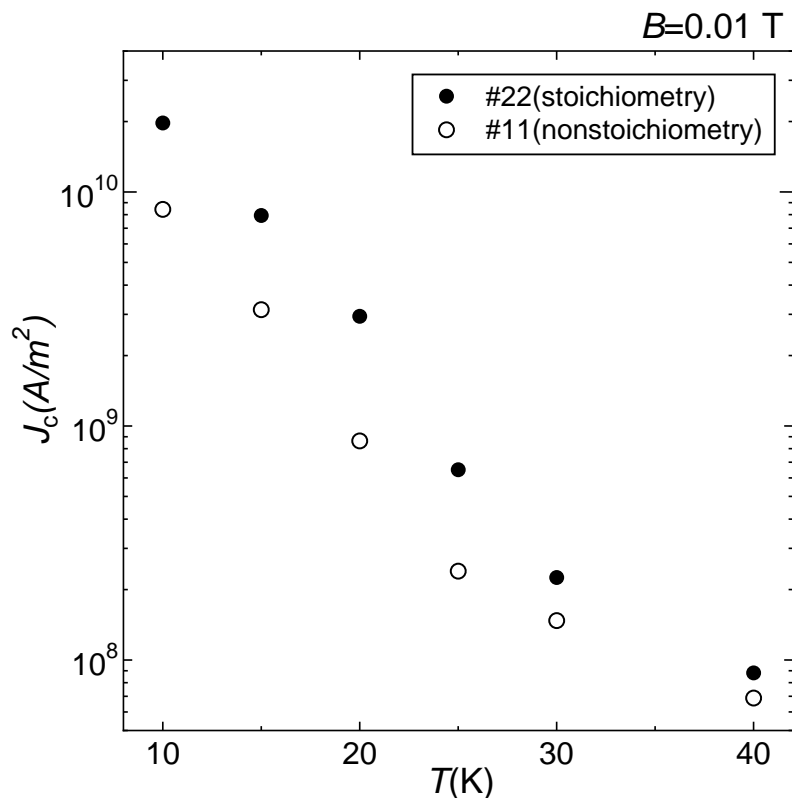


図 3.8 $B=0.01$ T での $J_c - T$ 特性

3.2 Bi-2212 単結晶の電氣的異方性

3.2.1 定比試料について

まず、図 3.9 のように電氣的異方性とは、 c 軸方向に流れる電流の大きさと、 ab 平面方向に流れる電流の大きさが、銅酸化物超伝導体は層構造となっているため、違うということである。実際に電流路を考えると、 ab 平面方向に流れる電流は途切れることなく超伝導層だけを流れている。一方 c 軸方向に流れる電流は、ブロック層と超伝導層を交互に通ることになる。そのため c 軸方向に流れる電流は、 ab 平面方向に流れる電流より際立って小さいであろうと予測される。以上を踏まえ実際に J_c の分離を行い、電氣的異方性の評価を行う。以下に外部磁界から試料#21-1 と#21-2 を約 2 度傾けて得られた磁気モーメントを 2 章の 2.2.2 節に示した式から得た実験結果を示す。

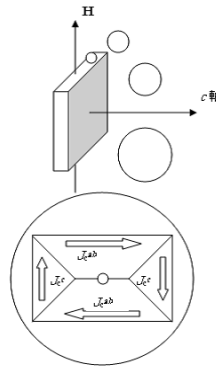


図 3.9 $J_c - B$ 測定

図 3.10 から図 3.15 は、定比組成試料の J_c を ab 平面方向と、 c 軸方向に分離した結果の $J_c - B$ 特性である。この結果は切断した小さい試料を用いているので、高温では磁気モーメントが非常に小さいためデータに少々乱れが生じている点がある。そのため一部マスクすることにする。なお、図中の破線は図 3.2 から図 3.7 に示した定比試料の J_c であり、 J_c^{ab} は同じ ab 平面方向の電流路の臨界電流密度であるため、 J_c^{ab} と J_c を比較し、それが一致すれば、分離した結果が正しいことを示す事になる。尚、丸点は J_c^{ab} であり、角点は J_c^c を示している。電氣的異方性は予想通り低温（約 25 K 以下）で小さく、高温（約 25 K 以上）で大きいという結果が得られた。一方、図 3.16 から図 3.18 は具体的に電氣的異方性 (J_c^{ab}/J_c^c) を示した図である。 J_c が乱れているため異方性を 0.001 T, 0.003 T 及び平均で示した。

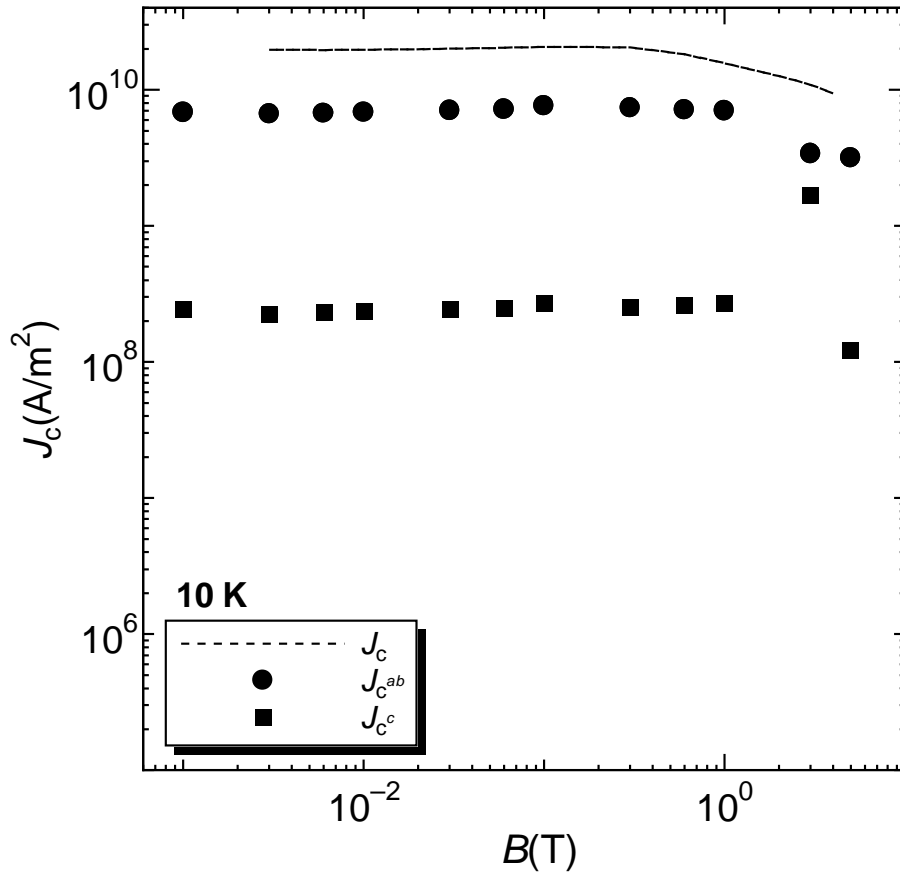


図 3.10 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (10 K)

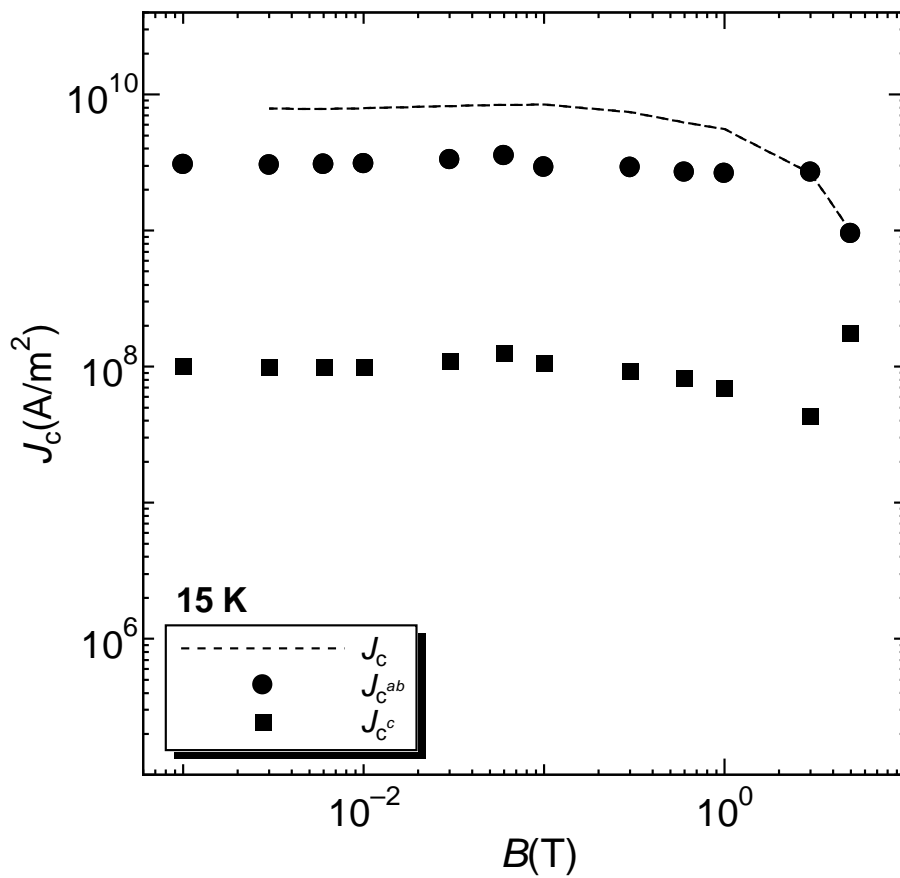


図 3.11 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (15 K)

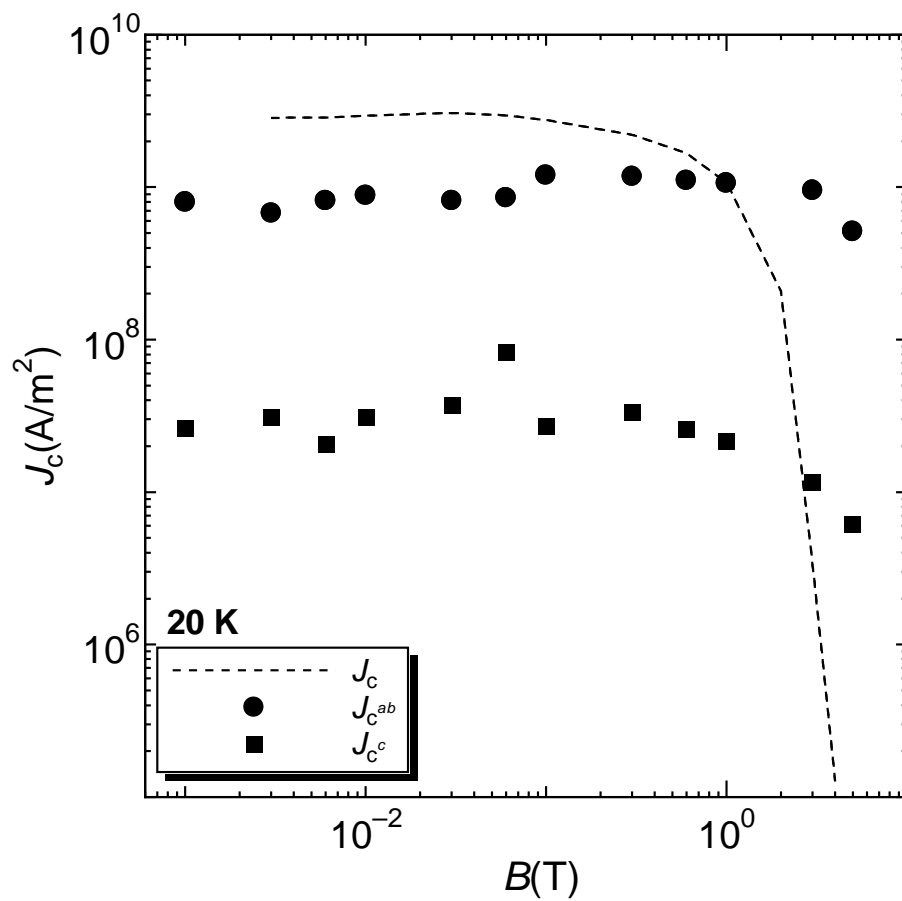


図 3.12 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (20 K)

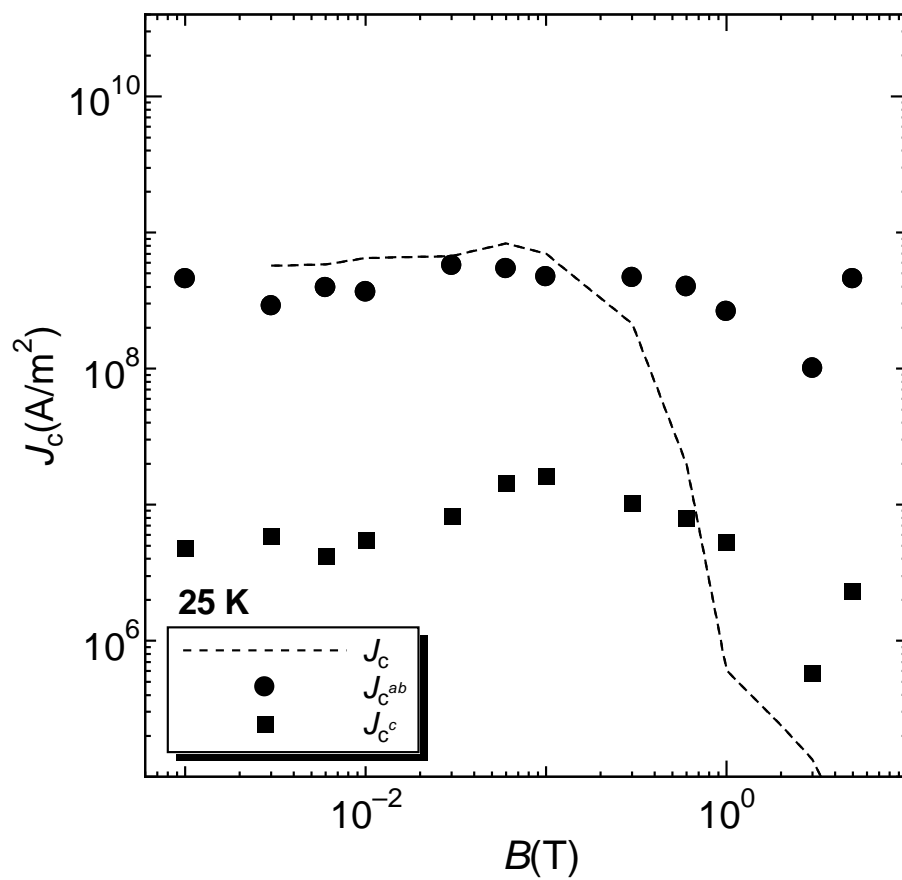


図 3.13 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (25 K)

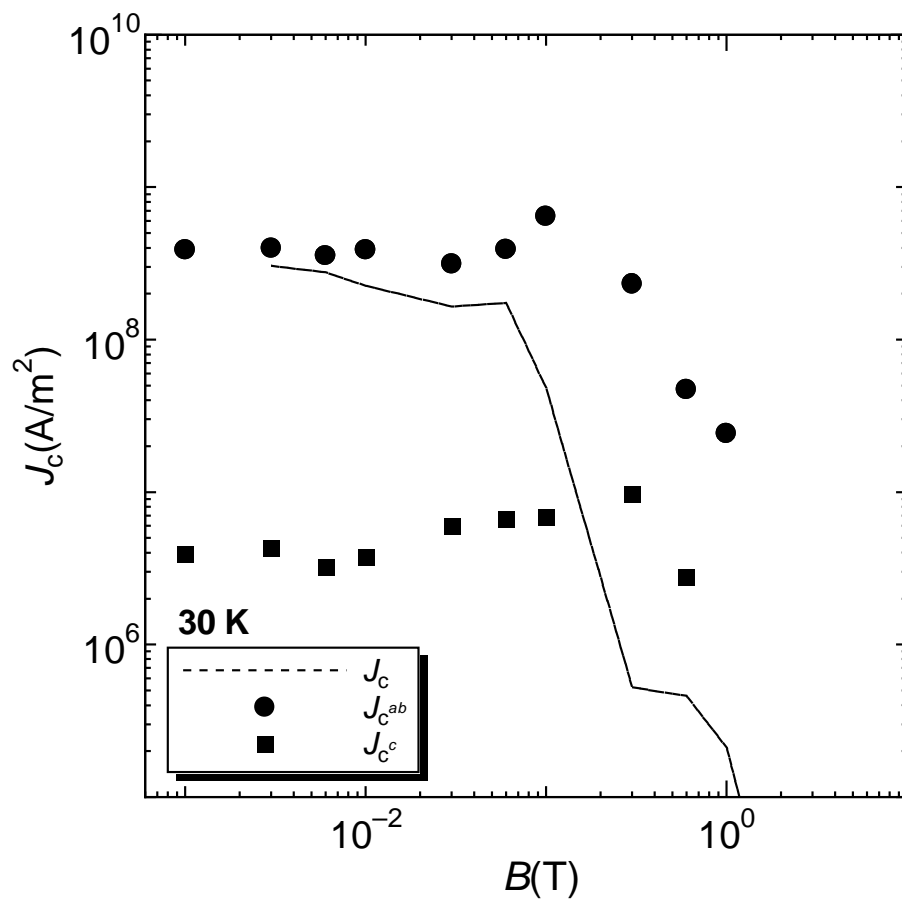


図 3.14 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (30 K)

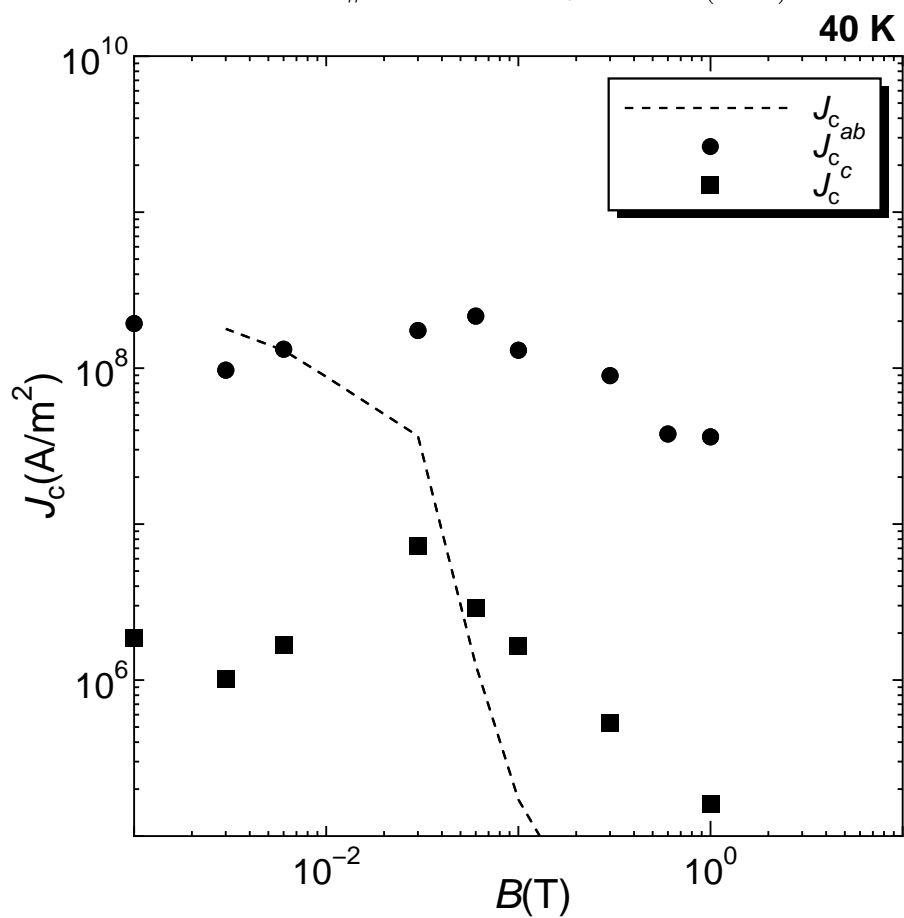


図 3.15 定比試料#21 で分離した $J_c - B$ 特性 (40 K)

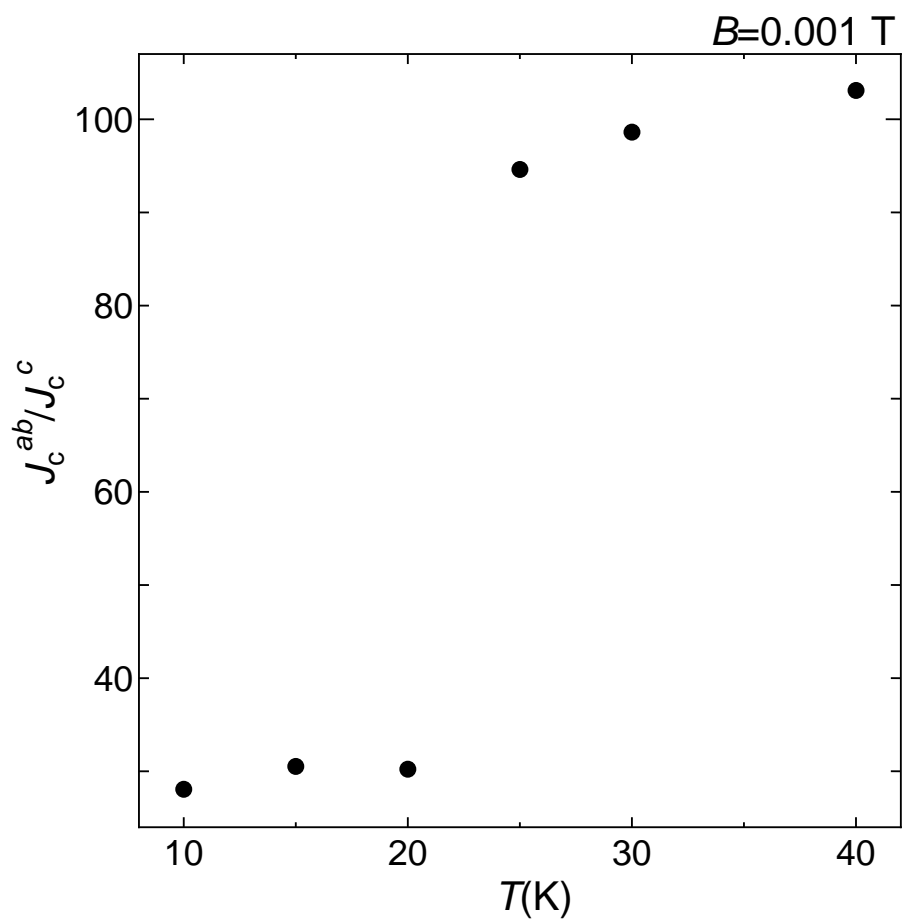


図 3.16 定比試料#21 における $B=0.001$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)

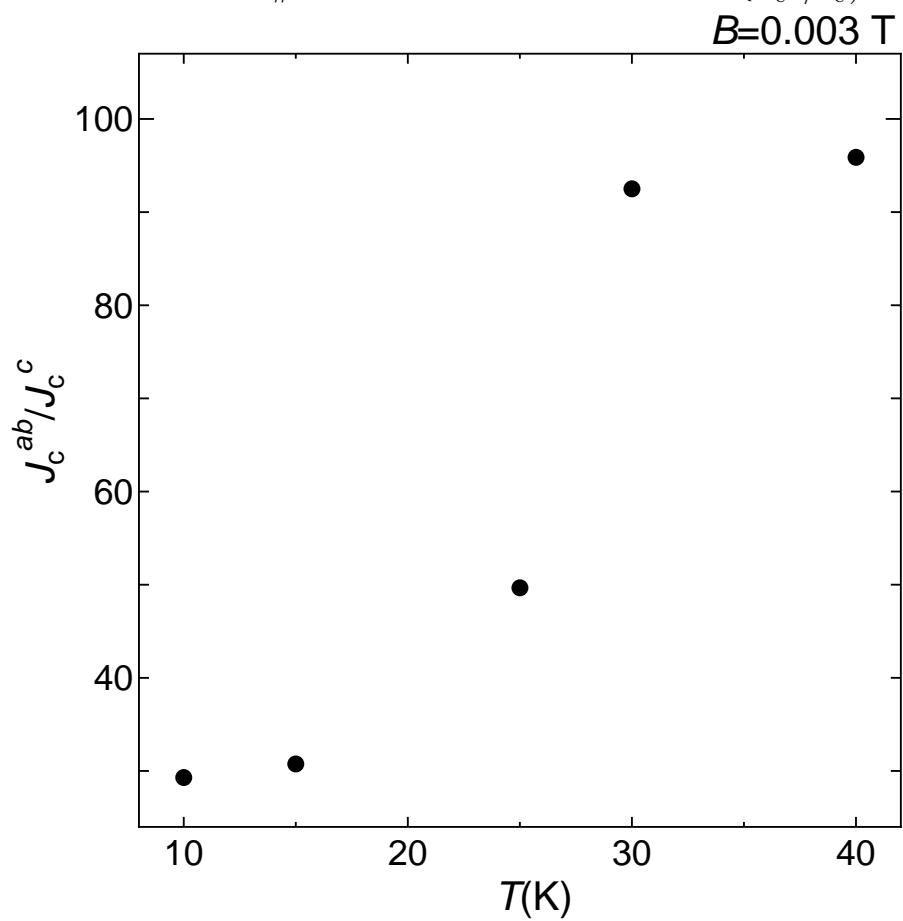


図 3.17 定比試料#21 における $B=0.003$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)

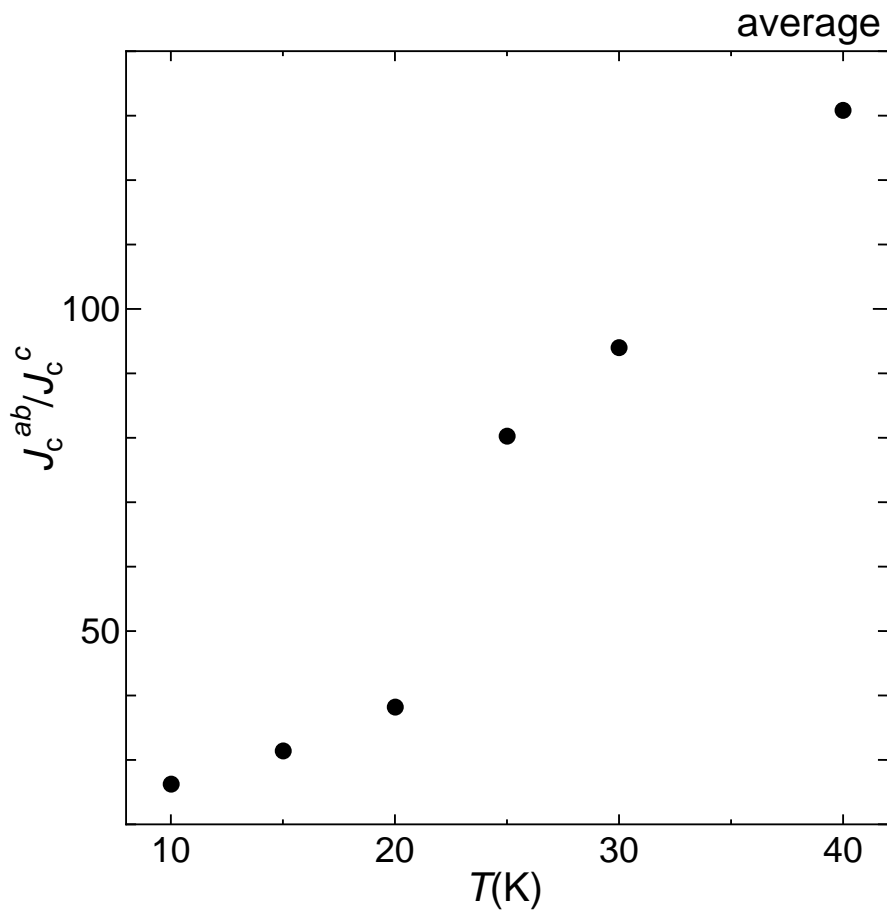


図 3.18 定比試料#21 における異方性 (J_c^{ab}/J_c^c) の平均

図 3.18 から分かるように、20 K から 30 K の間で電氣的異方性が大きく変化している。これは、ブロック層の性能が向上したこと及び、磁束線での次元クロスオーバーに基づく秩序・無秩序転移が起こっている可能性がある。この原因について、 J_c^{ab} と J_c^c から考える。

まず、電氣的異方性の分子に当たる J_c^{ab} について考える。 $J_c^{ab} - B$ 特性を以下に示す。図 3.19 より、 J_c^{ab} は 10 K と 40 K を比較すると 1 桁違う。20 K と 30 K を比較すると約 2 倍違っている。

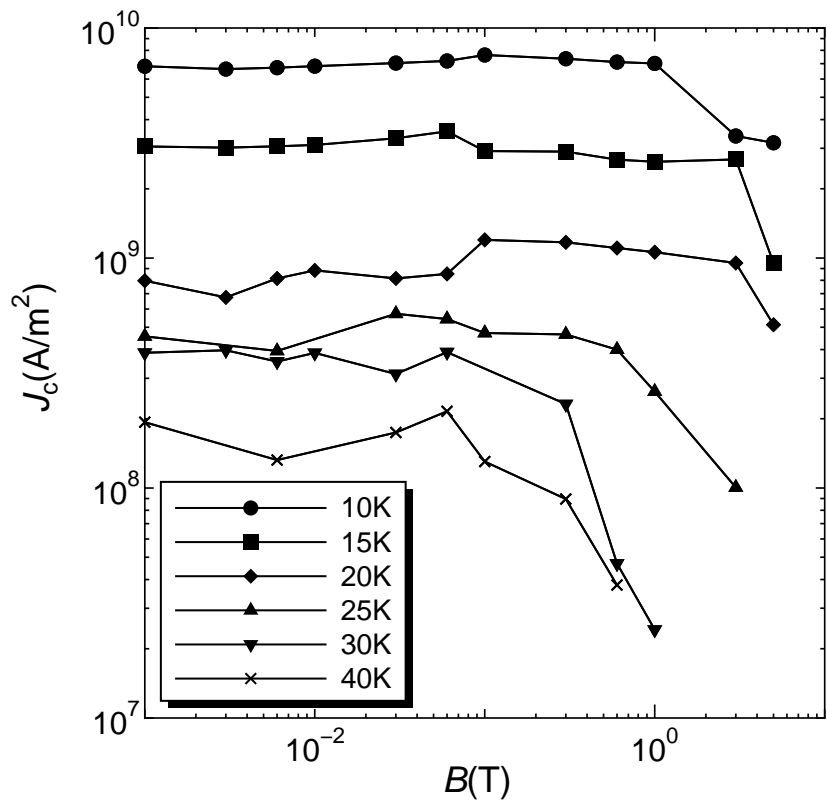


図 3.19 定比試料#21 の $J_c^{ab} - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)

次に、電気的異方性の分母に当たる J_c^c について考える。 $J_c^c - B$ 特性を以下に示す。

図 3.20 より、 J_c^c は 10 K と 40 K を比較すると 2 桁違う。20 K と 30 K を比較すると約 1 桁違っている。

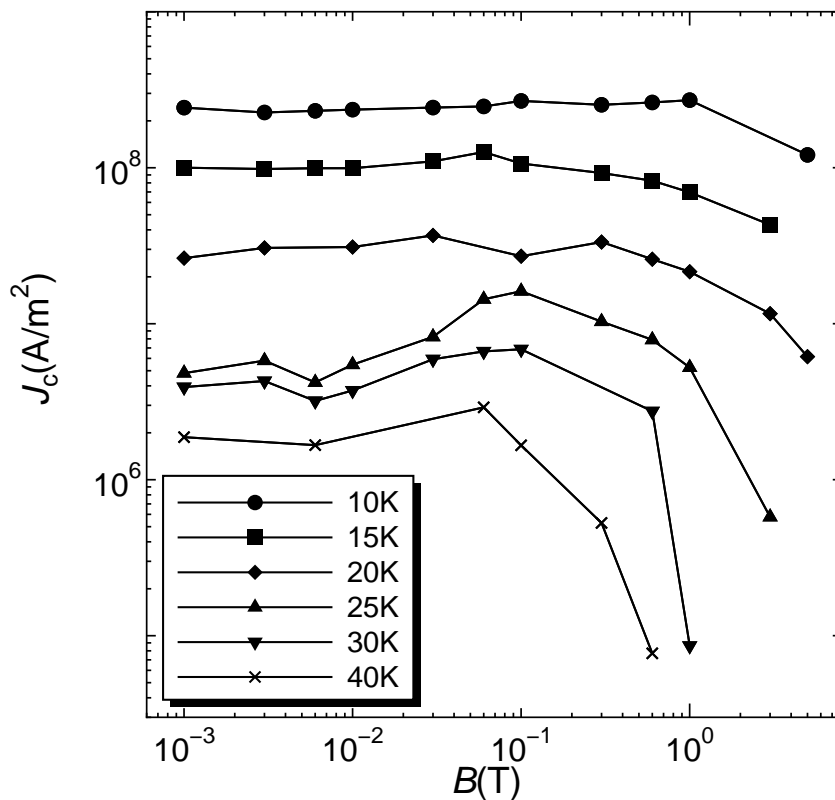


図 3.20 定比試料#21 の $J_c^c - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)

以上を踏まえると、電気的異方性に大きく影響を与えているのは J_c^c であることが分かる。これは、低温でブロック層の超伝導特性が向上しているため、ブロック層を電流路とする J_c^c が高温と低温で劇的に変化したためであると考えられる。

3.2.2 不定比試料について

次に 3.2.1 節に行った測定と同様の測定を不定比試料#11 で行った。#11 では長さ l と幅 w を入れ替え（具体的には試料を ab 平面方向に 90 度回転させて）、2 回測定することで、2.2.2 節の式を使えるようにしている。結果を以下に示す。

3.2.1 節と同様に図 3.21 から図 3.25 で、破線は図 3.2 から図 3.7 に示した不定比試料の J_c であり、測点は分離した J_c^c である。そして、図 3.26 は電気的異方性である。図 3.21 から図 3.25 で、破線は分離の比較のために測定した $J_c - B$ 特性であり、具体的には図 3.2 から図 3.7 までに示している不定比試料の#11 (nonstoichiometry) である。本研究に使用した不定比試料は凝縮エネルギー密度が小さく、 J_c^c の低温での温度依存性が小さいため定比のものと比べると超伝導特性の向上は低いと予想される。

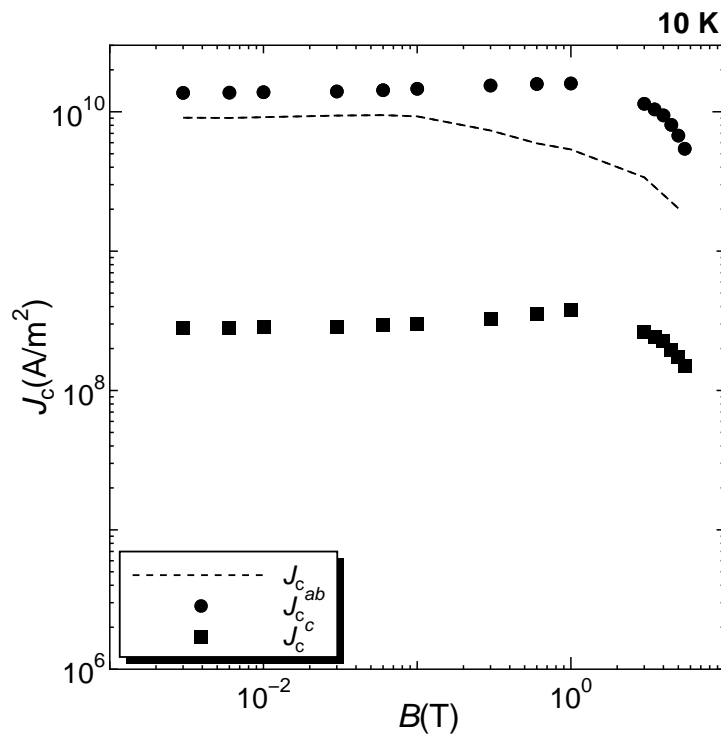


図 3.21 不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (10 K)

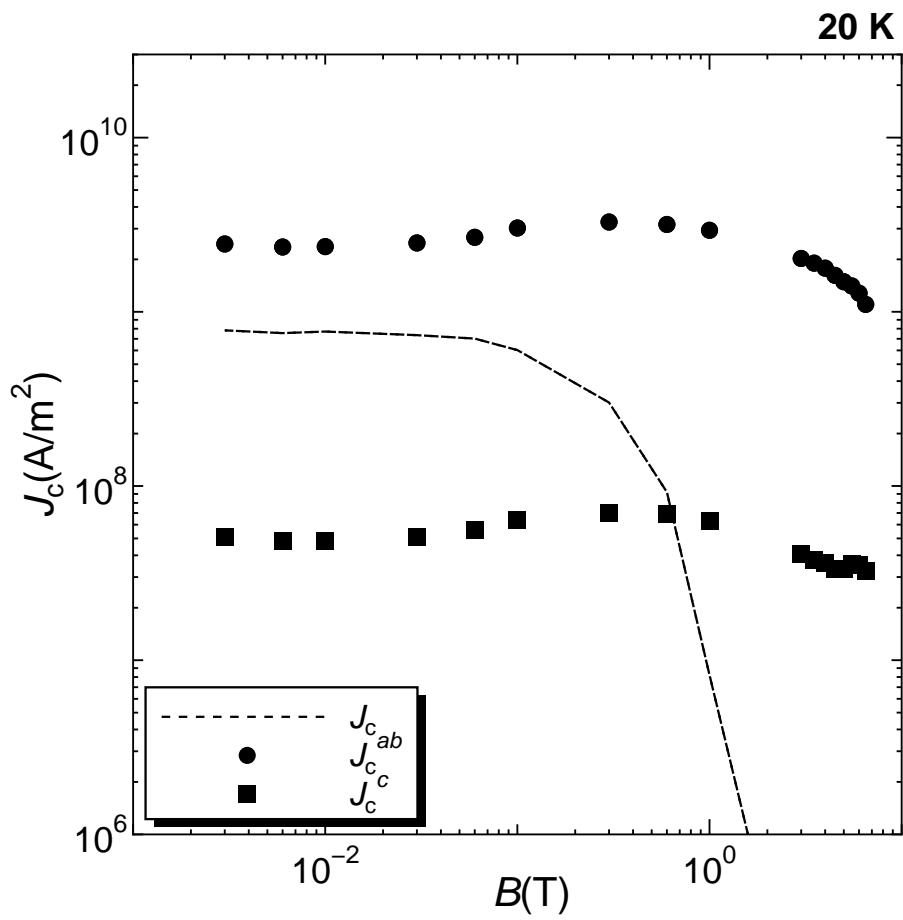


図 3.22 不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (20 K)

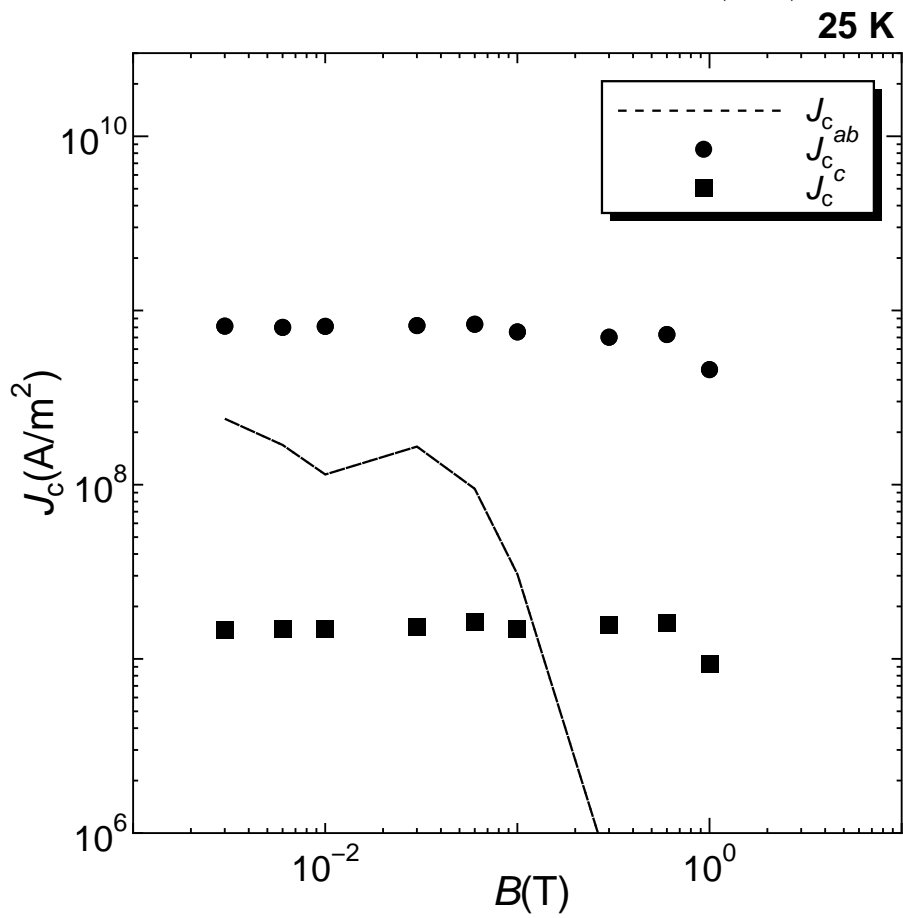


図 3.23 不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (25 K)

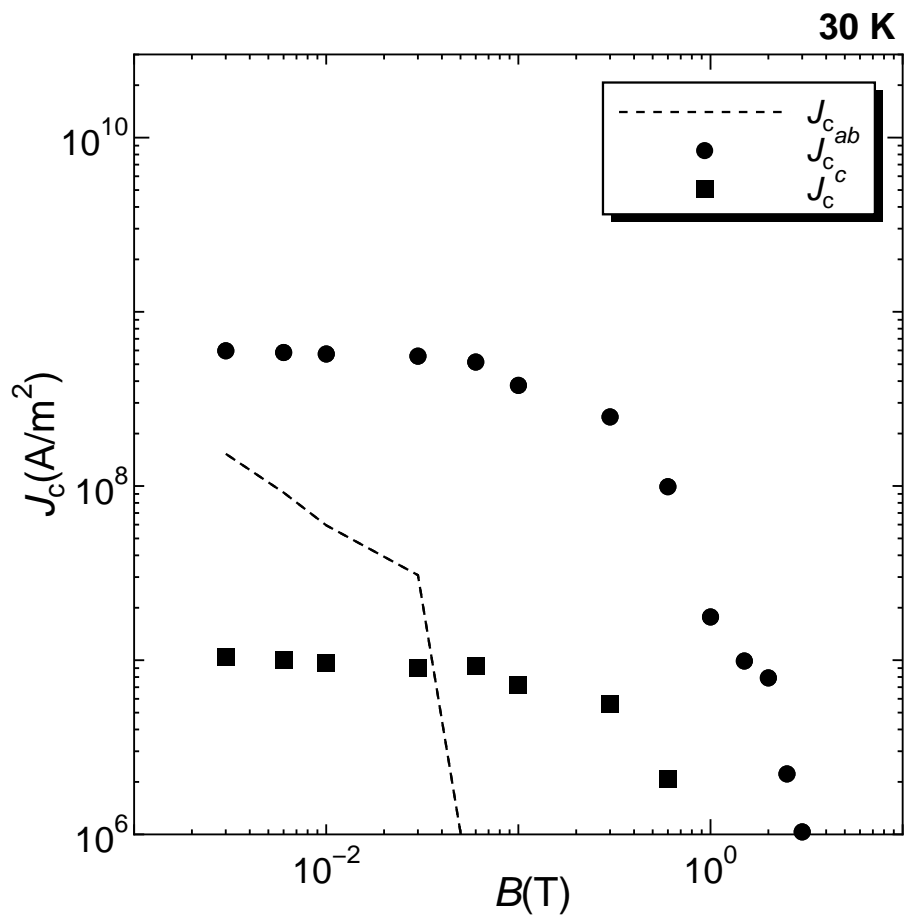


図 3.24 不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (30 K)

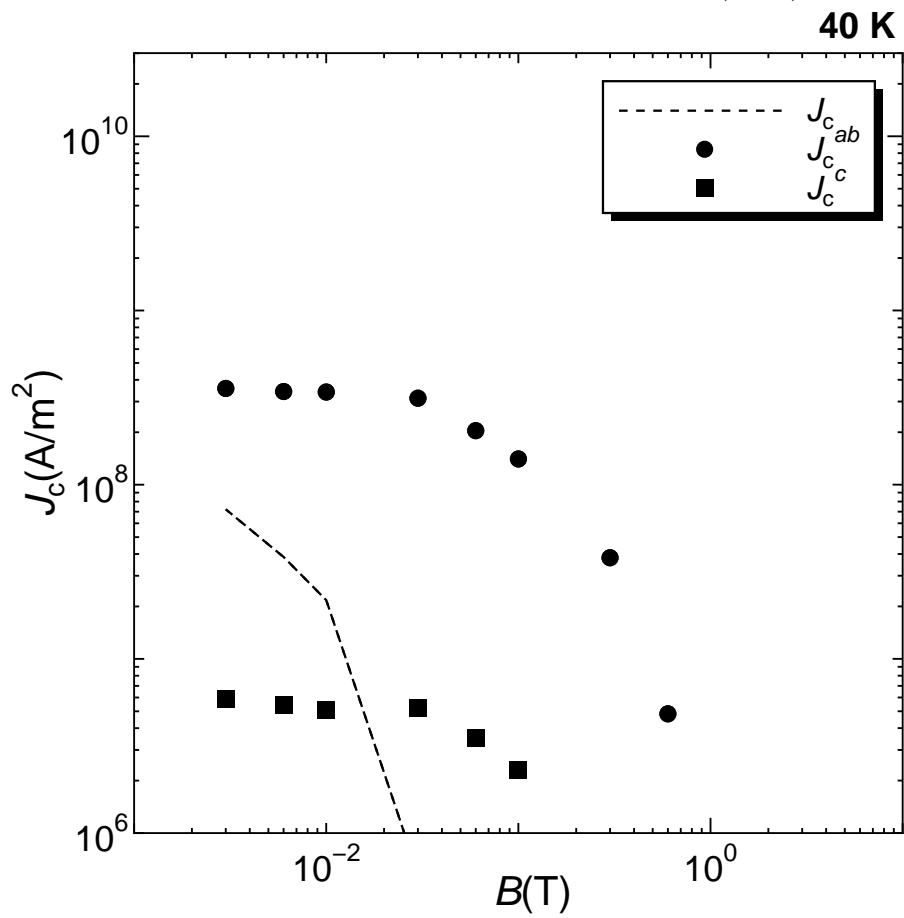


図 3.25 不定比試料#11 で分離した $J_c - B$ 特性 (40 K)

図 3.26 より、電気的異方性の温度依存としては予想していた通り温度が高くなるにつれ電気的異方性は大きくなっているが、定比と不定比で電気的異方性変化の度合いが違う。その理由を $J_c^{ab} - B$ 特性と $J_c^c - B$ 特性から考察する。

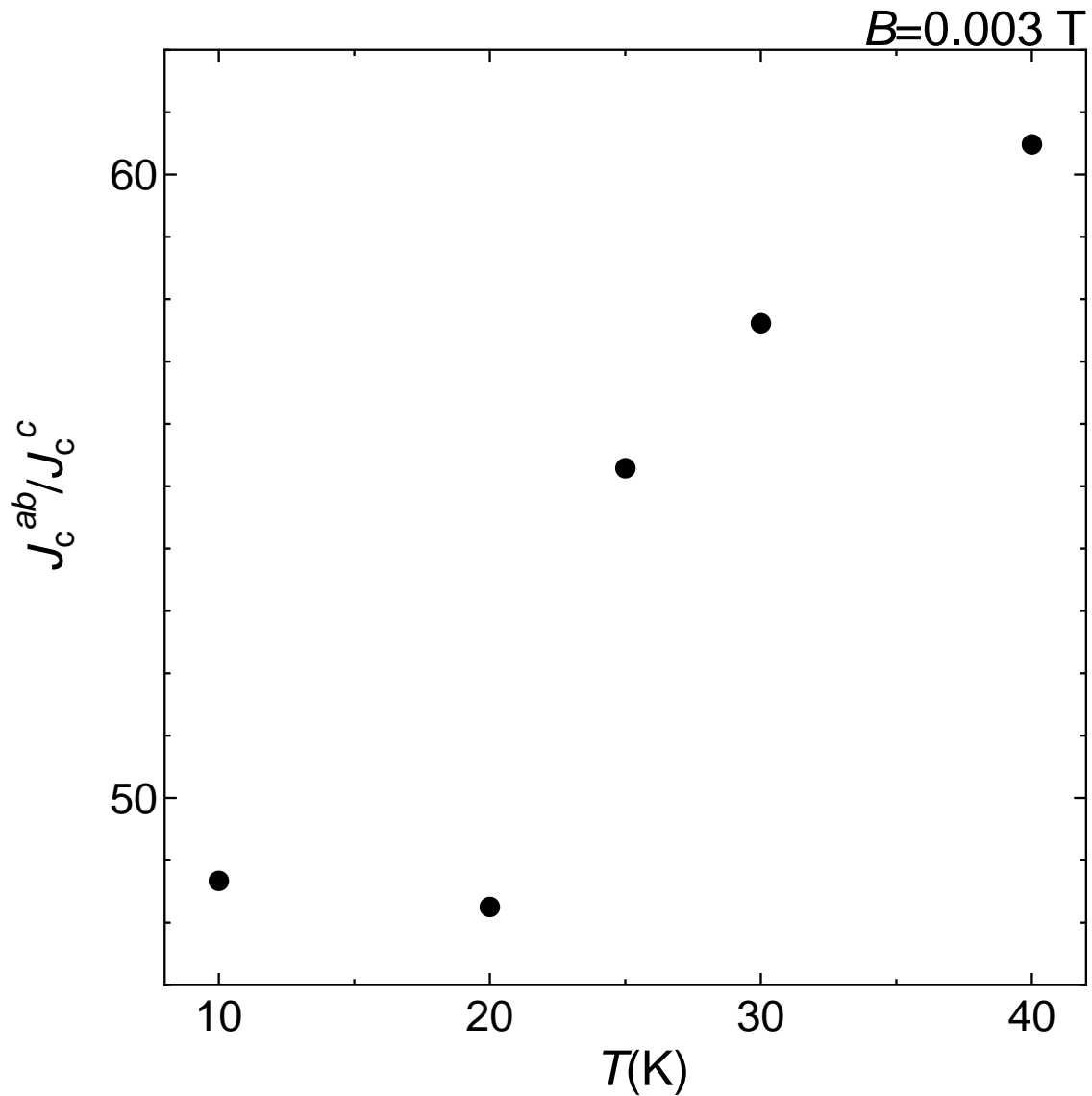


図 3.26 不定比試料#11 における $B=0.003$ T での異方性 (J_c^{ab}/J_c^c)

図 3.27 より、20 K と 30 K の J_c^c を比較すると、20 K の時の J_c^c は 30 K の時の J_c^c の 4 倍程度の差であった。

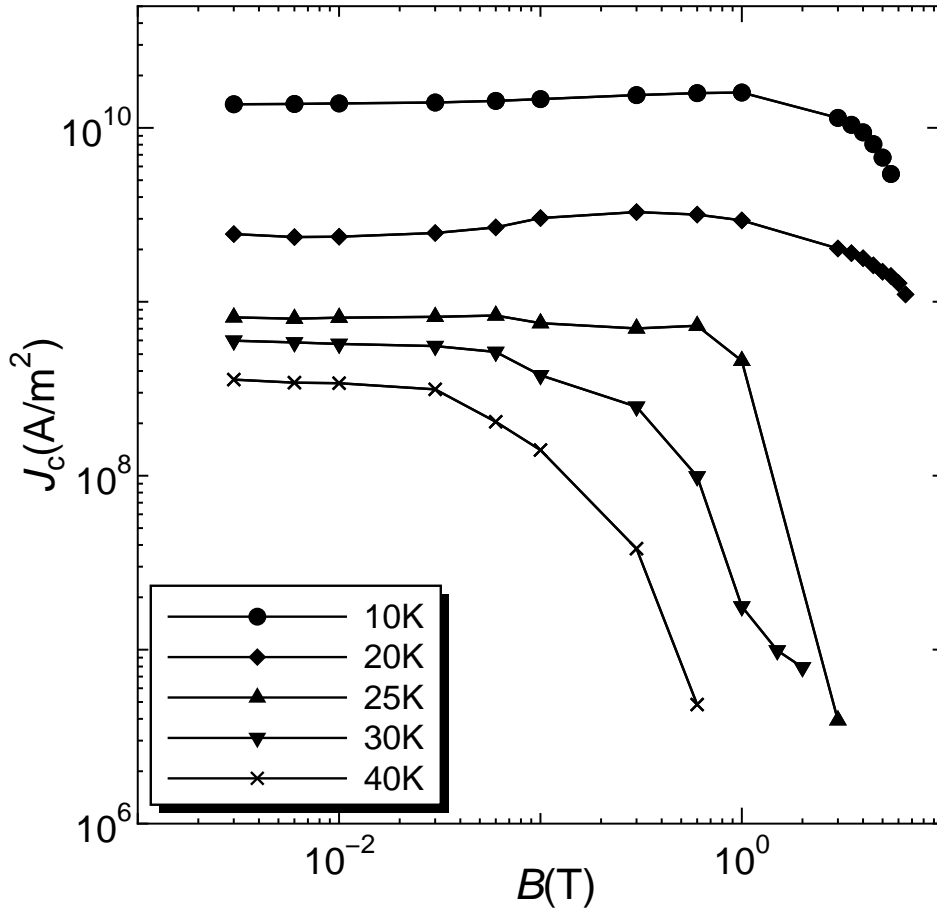


図 3.27 不定比試料#11 の $J_c^{ab} - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)

次に $J_c^c - B$ 特性について考える。

図 3.28 より、具体的に 20 K から 30 K の J_c^c を比較すると、20 K の時の J_c^c は 30 K の時の J_c^c の約 5 倍あった。 J_c の上昇度は定比と比べると小さいが、不定比でも 20 K から 30 K の間で J_c^{ab} の上昇度を J_c^c が上回っているため異方性が小さくなっている。ただし、定比と比べ J_c^c の劇的な向上は見られなかった。

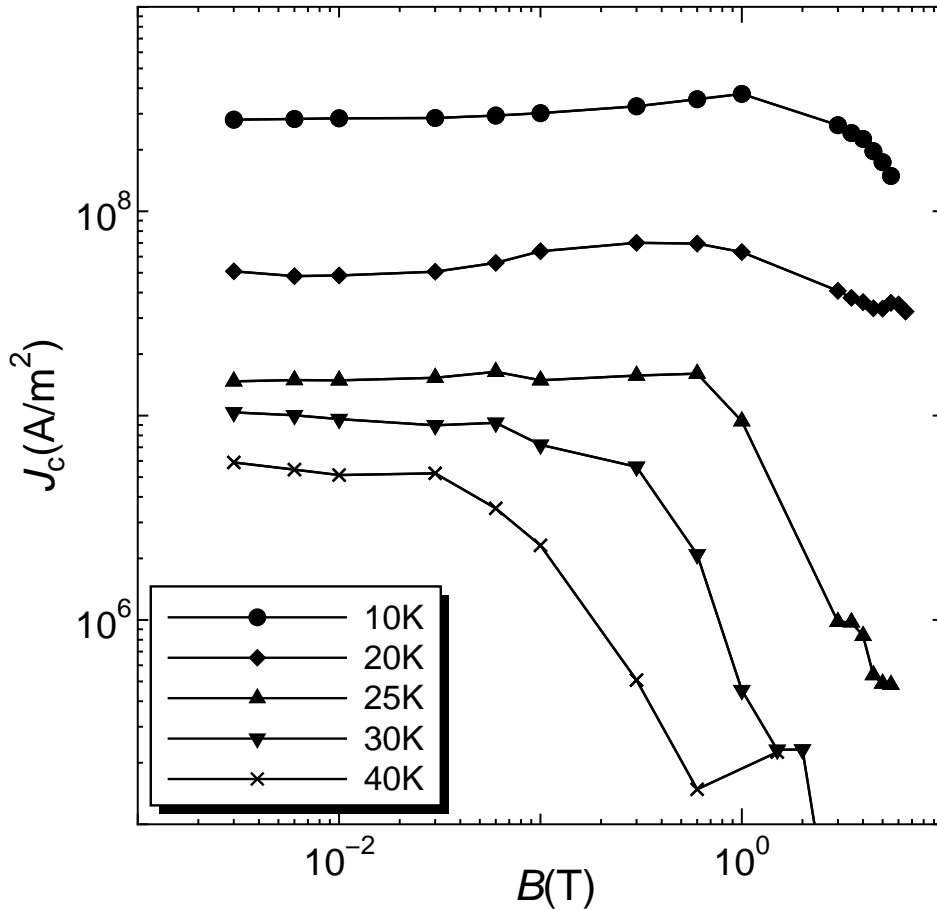


図 3.28 不定比試料#11 の $J_c^c - B$ 特性 (見やすくするためデータを一部マスク処理)

第4章

結論と今後の課題

4.1 結論

J_c を ab 平面方向の臨界電流密度 J_c^{ab} と c 軸方向の臨界電流密度 J_c^c に分離を行った。分離の目安として、 c 軸平行に外部磁界を印加し J_c の測定を行い J_c^{ab} と比較し分離の確認をした。そして、電氣的異方性の評価を行った。その結果以下のような結論を得た。

- 従来の試料は不定比であり、近年では定比試料を作ることが可能となっている。そこで定比と不定比の J_c を比較すると、組成比を定比に近づけることにより、 J_c は改善されることが分かった。不定比試料では、ブロック層の超伝導特性が劣っていたものが、定比となることによって特に、ブロック層の超伝導性が改善され、全体の凝縮エネルギー密度が改善されたものと考えられる。
- 電氣的異方性は温度が高くなるにつれ上昇していることが分かった。これは高温でブロック層が絶縁的になるため J_c^{ab} に比べて J_c^c の低下が大きいためである。
- 電氣的異方性の変化は温度が 20 K から 30 K の間で劇的に変化していることが分かった。原因として考えられるのが、ブロック層の超伝導特性及び磁束線の相転移の2つである。
- 電氣的異方性に大きく影響を与えているのは J_c^c で、温度 20 K から 30 K の間で、約 1 桁変化しているということが分かった。これより、電流路から考えると、 J_c^{ab} と J_c^c の違いは、ブロック層を通らないか通るかである。超伝導層のみを電流路とする J_c^{ab} も低温 (25 K 以下) の方が臨界電流密度は上昇するが、ブロック層を通る J_c^c の方が温度 25 K 付近を境により大きく変化していることから、低温でのブロッ

ク層の超伝導特性が向上している可能性が十分に考えられる。

4.2 今後の課題

- 近い将来の課題としては、本研究では付録 A.2 に示している図 A.2 の ϕ が 90 度を想定し、分離を行っているが、実際 ϕ が何度まで分離が可能になるのか分かっていない。よって今後は、 ϕ の分離限界角度を求める必要がある。また、本研究では定比組成と不定比組成の電気的異方性の傾向は見ることは出来るが、絶対的な値として双方を比較することは出来ない。なぜならば、双方共に J_c^{ab} と J_c が合致していないからである。ただし、これを合致させるのは不可能であると考えられる。というのも、 J_c の分離は 1 つの結果を出すのに連立方程式を立て試料を変えて測定を最低 2 回行う必要があり、双方で外部磁界と ab 平面のなす角が全く同じであると想定しているため、多少のずれが J_c に大きく影響しているからである。そのため、図 A.2 の ϕ の分離限界角度調査では実験回数が増大するため、角度のずれによる J_c をある程度解析で修正できるようにしなければならないと予想される。
- また本研究では、電気的異方性の評価と題して電気的異方性の具体的な数値を、 J_c を分離して、分離した J_c^{ab} と J_c^c の比率として出した。電気的異方性特徴は見ることはできたが、具体的に改善の方は検討していないので、試料提供元と協力して改善に努める必要が考えられる。

付録 A

A.1 臨界状態モデル

磁束線にはローレンツ力

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} \quad (\text{A.1})$$

が働き、磁束線はローレンツ力を受けて動こうとする。これに対し、動こうとするのを止めるピン力 \mathbf{F}_p が働く。この場合の力の釣り合いは

$$\mathbf{F}_L + \mathbf{F}_p = 0 \quad (\text{A.2})$$

であり、このような力の釣り合いを臨界状態モデルという。現実には磁束線が超伝導体内部を動くとき、その動きに対し粘性力 \mathbf{F}_v が作用する。よって式 (A.2) は

$$\mathbf{F}_L + \mathbf{F}_p + \mathbf{F}_v = 0 \quad (\text{A.3})$$

となり、具体的には

$$\mathbf{F}_p = -\delta F_p |\mathbf{B}| \quad (\text{A.4})$$

となる。ただし、磁束運動方向のベクトルを \mathbf{v} として、磁束運動方向の単位ベクトルは $\delta = \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|}$ であり、

$$\mathbf{F}_v = -\eta_0 \frac{B}{\phi_0} \mathbf{v} \quad (\text{A.5})$$

である。ここで、 η_0 は粘性係数 (磁束線の速度に比例) である。式 (A.1), 式 (A.4), 式 (A.5) を式 (A.3) に代入して

$$\frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} - \delta F_p |\mathbf{B}| - \eta_0 \frac{B}{\phi_0} \mathbf{v} = 0 \quad (\text{A.6})$$

となる。

A.1.1 Bean-London モデル

前小節で示した臨界状態モデルで、ピン力が磁束密度に比例すると仮定する場合、これを Bean-London モデルという。

$$F_p(B) = \alpha_c B \quad (\text{A.7})$$

粘性力の影響は十分に小さいと仮定して

$$-\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x} - \delta \alpha_c B$$

より

$$B = \mu_0 H_e - \delta \mu_0 \alpha_c x \quad (\text{A.8})$$

が得られる。また $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$ より

$$J = -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dx} = \delta \alpha_c$$

$$J_c = \delta \alpha_c \quad (\delta = \pm 1) \quad (\text{A.9})$$

$$B = \mu_0 H_e - \delta \mu_0 J_c x \quad (\text{A.10})$$

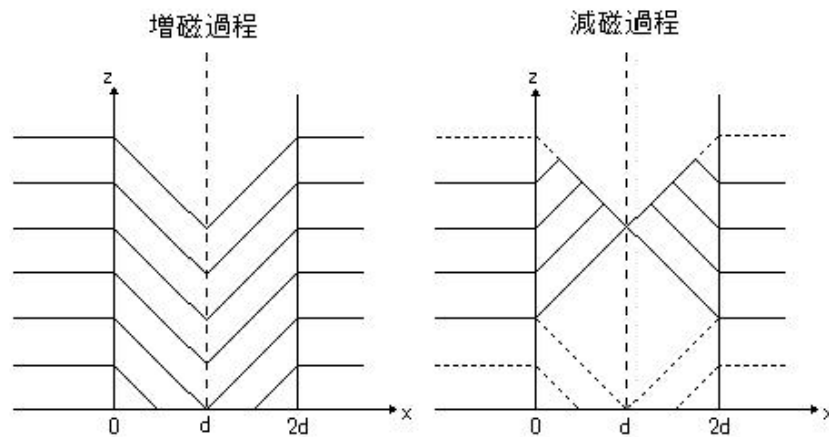


図 A.1 超伝導体平板の増磁と減磁の様子

外部磁界 H_e は z 軸方向に印加されているとする。超伝導体平板の中心に到達する時、この磁界を中心到達磁界 H_p とする。図 A.1 左の下から 2 つ目の磁束分布では $H_e = H_p$

のとき、中心 $x = d$ において $B = 0$ となることより、

$$H_p = J_c d \quad (\text{A.11})$$

を作る。したがって、電流は $\pm J_c$ しかなく、外部磁界が同じでも超伝導体内部の磁束分布は異なるので磁界の印加の過程が重要である。

A.2 試料面を外部磁界に対し 傾けたときの臨界電流密度

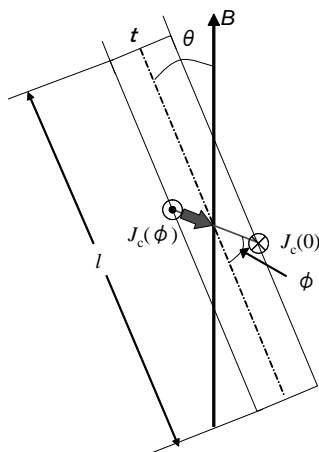


図 A.2 外部磁界を傾けたときの θ と ϕ の関係

銅酸化物超伝導体は超伝導層とブロック層の層状構造になっているため、層と層の結合が弱く層を裂くようにクラックが生じやすい。そのクラックの影響を回避するために試料を θ 度傾け、外部磁界を印加し測定を行う際に、試料の ab 平面に対し角度 ϕ 度傾けたときの $J_c(\phi)$ 、 $H_p(\phi)$ 及び、試料サイズの関係式を以下に示す。

$\tan^{-1}(t/l) < \phi < \theta$ の条件で

$\frac{J_c(0)}{J_c(\phi)} < \frac{w}{t} \sin \phi$ のとき

$$\begin{aligned}
m &= \left[2 \int_0^{t \cos \phi} \int_0^{\frac{z}{2 \cos \phi \sin \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{z}{\cos \phi \sin \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right. \\
&\quad \left. + \int_{t \cos \phi}^{l \sin \phi} \int_0^{\frac{t}{2 \sin \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{t}{\sin \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right] \sin(\theta + \phi) \\
&= \left(\frac{t^2 \csc^3 \phi J(0) (t \cos \phi - l \sin \phi) (t J(0) - 2w J(\phi) \sin \phi)}{12 J(\phi)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{t^3 \cot \phi \csc^2 \phi J(0) (-t J(0) + 4w J(\phi) \sin \phi)}{24 J(\phi)} \right) \sin(\theta + \phi)
\end{aligned} \tag{A.12}$$

$\frac{J_c(0)}{J_c(\phi)} > \frac{w}{t} \sin \phi$ のとき

$$\begin{aligned}
m &= \left[2 \int_0^{\frac{w}{\varepsilon} \cos \phi \sin \phi} \int_0^{\frac{z}{2 \cos \phi \sin \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{z}{\cos \phi \sin \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right. \\
&\quad \left. + 2 \int_{\frac{w}{\varepsilon} \cos \phi \sin \phi}^{t \cos \phi} \int_0^{\frac{w}{2}} \left[4x^2 \frac{J(\phi)}{J(0)} + 2x \left(\frac{z}{\cos \phi \sin \phi} - w \frac{J(\phi)}{J(0)} \right) \right] J(\phi) dx dz \right. \\
&\quad \left. + \int_{t \cos \phi}^{l \sin \phi} \int_0^{\frac{w}{2}} \left[4x^2 \frac{J(\phi)}{J(0)} + 2x \left(\frac{t}{\sin \phi} - w \frac{J(\phi)}{J(0)} \right) \right] J(\phi) dx dz \right] \sin(\theta + \phi) \\
&= \left(- \frac{w^4 \cos \phi J(0) (J(0) - 4\varepsilon J(\phi)) \sin \phi}{24 \varepsilon^4 J(0)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{w^2 \csc \phi J(\phi) (t \cos \phi - l \sin \phi) (-3t J(0) + w J(\phi) \sin \phi)}{12 J(0)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{w^2 \cot J(\phi) (-t\varepsilon + w \sin \phi) (2w\varepsilon J(\phi) \sin \phi - 3J(0) (t\varepsilon + w \sin \phi))}{12 \varepsilon^2 J(0)} \right) \sin(\theta + \phi)
\end{aligned} \tag{A.13}$$

$0 < \phi < \tan^{-1}(t/l)$ の条件で

$\frac{J_c(0)}{J_c(\phi)} < \frac{w}{l} \cos \phi$ のとき

$$\begin{aligned}
m &= \left[2 \int_0^{l \sin \phi} \int_0^{\frac{z}{2 \cos \phi \sin \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{z}{\cos \phi \sin \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right. \\
&\quad \left. + \int_{l \sin \phi}^t \int_0^{\frac{l}{2 \cos \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{l}{\cos \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right] \sin(\theta + \phi) \\
&= \sin(\theta + \phi) \left(\frac{l^2 J(0)(lJ(0) - 3w \cos \phi J(\phi)) \sec^3 \phi (-t \cos \phi + l \sin \phi)}{12J(\phi)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{l^3 J(0)(-lJ(0) + 4w \cos \phi J(\phi)) \sec^2 \phi \tan \phi}{24J(\phi)} \right)
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$\frac{J_c(0)}{J_c(\phi)} > \frac{w}{l} \cos \phi$ のとき

$$\begin{aligned}
m &= \left[2 \int_0^{\frac{w}{\varepsilon} \cos \phi \sin \phi} \int_0^{\frac{z}{2 \cos \phi \sin \phi}} \left[4x^2 \frac{J(0)}{J(\phi)} + 2x \left(w - \frac{z}{\cos \phi \sin \phi} \frac{J(0)}{J(\phi)} \right) \right] J(0) dx dz \right. \\
&\quad \left. + 2 \int_{\frac{w}{\varepsilon} \cos \phi \sin \phi}^{l \sin \phi} \int_0^{\frac{w}{2}} \left[4x^2 \frac{J(\phi)}{J(0)} + 2x \left(\frac{z}{\cos \phi \sin \phi} - w \frac{J(\phi)}{J(0)} \right) \right] J(\phi) dx dz \right. \\
&\quad \left. + \int_{l \sin \phi}^t \int_0^{\frac{w}{2}} \left[4x^2 \frac{J(\phi)}{J(0)} + 2x \left(\frac{l}{\cos \phi} - w \frac{J(\phi)}{J(0)} \right) \right] J(\phi) dx dz \right] \sin(\theta + \phi) \\
&= \sin(\theta + \phi) \left(-\frac{w^4 \cos \phi J(0)((J(0) - 4\varepsilon J(\phi)) \sin \phi)}{24\varepsilon^4 J(0)} \right. \\
&\quad \left. + l \frac{w^2 J(\phi)(-3lJ(0) + w \cos \phi J(\phi)) \sec \phi (-t \cos \phi + l \sin \phi)}{12J(0)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{w^2(-l\varepsilon + w \cos \phi)J(\phi)(-3(l\varepsilon + w \cos \phi J(0) + 2w\varepsilon \cos \phi J(0) + 2w\varepsilon \cos \phi J(\phi)) \tan \phi}{12\varepsilon^2 J(0)} \right)
\end{aligned} \tag{A.15}$$

これらの式を用いて と そして、試料サイズの関係から、 J_c^{ab} と J_c^c の分離が出来るためには、どの程度試料サイズと を変更できるかの目安を調べる。

まず、 を $90[\text{deg}]$ に近づけるように、 や試料サイズを変更し、試料サイズの再考も考慮し、 をどこまで傾けれるのかを計算して、そのときの最大の で測定を行う。この時 2.2.2 節に示した式が使えるのでその式で J_c^{ab} と J_c^c の測定を行う。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、助言を頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。また、様々な助言や指導、ご協力をして頂いた小田部荘司教授、木内勝助教に深く感謝いたします。また、試料を提供して下さった東京大学の下山淳一准教授に深く感謝いたします。最後に、公私共々お世話になりました松下研究室、小田部研究室の皆様にも深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 松下照男・長村光造・住吉文夫・圓福敬二共著：超伝導応用の基礎
- [2] 住友電気工業株式会社：超伝導ケーブル
- [3] 小菅皓二著：不定比化合物の化学
- [4] 高山伸一：定比組成に近い 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 18 年度]