

柱状欠陥を導入した
Bi-2212 単結晶のピンニング特性

洋見 俊孝

2003 年 2 月 25 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 | 磁束ピンニング機構 | 2 |
| 1.3 | 不可逆磁界 | 2 |
| 1.4 | 磁束クリープ | 3 |
| 1.5 | 磁束クリープ・フローモデル | 5 |
| 1.6 | 超伝導体の次元性 | 11 |
| 1.7 | パンケーキ磁束モデル | 12 |
| 1.8 | 要素的ピン力の加算理論 | 13 |
| 1.9 | 本研究の目的 | 14 |
| 第2章 | 実験 | 15 |
| 2.1 | 試料 | 15 |
| 2.1.1 | フラックス法 | 15 |
| 2.2 | 実験方法 | 16 |
| 第3章 | 実験結果および検討 | 19 |
| 3.1 | 実験結果 | 19 |
| 3.1.1 | 臨界電流密度の磁界依存性 | 19 |
| 3.1.2 | 不可逆磁界 | 21 |
| 3.2 | 解析 | 24 |
| 3.2.1 | 磁束クリープ・フローモデルによるフィッティング | 24 |
| 3.2.2 | 臨界電流密度の温度依存性 | 24 |
| 3.2.3 | 凝縮エネルギー密度 | 29 |
| 第4章 | 結論と今後の課題 | 31 |
| 4.1 | 結論 | 31 |

| | |
|---------------------|----|
| 4.2 今後の課題 | 32 |
|---------------------|----|

| | |
|------|----|
| 参考文献 | 34 |
|------|----|

表目次

| | | |
|-----|------------------------------------|----|
| 2.1 | 試料の諸元 | 15 |
| 3.1 | 各々の試料の数値解析に用いたピンニングパラメータ | 24 |

図目次

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$ 。 | 3 |
| 1.2 | 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係。 | 4 |
| 1.3 | エネルギー・バリアー U と規格化電流密度 j 。 | 5 |
| 1.4 | 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。 | 9 |
| 1.5 | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。 | 11 |
| 1.6 | 磁界を c 軸に平行に加えた場合のパンケーキ磁束モデルから予想される磁束線の常伝導核の構造。 | 12 |
| 2.1 | フラックス法の原理 | 16 |
| 2.2 | (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布 | 18 |
| 3.1 | 20K でのオーバードープ試料の臨界電流密度の磁界依存性。 | 20 |
| 3.2 | 20K での最適ドープ試料の臨界電流密度の磁界依存性。 | 20 |
| 3.3 | 各試料における不可逆磁界の温度依存性。 | 22 |
| 3.4 | オーバードープ試料における不可逆磁界の温度依存性。 | 23 |
| 3.5 | 最適ドープ試料における不可逆磁界の温度依存性。 | 23 |
| 3.6 | オーバードープ試料の実験値と理論値のフィッティング | 25 |
| 3.7 | 最適ドープ試料の実験値と理論値のフィッティング | 26 |
| 3.8 | Y-123 の実験値と理論値のフィッティング | 27 |
| 3.9 | 2.0 T における臨界電流密度の温度依存性 | 28 |
| 3.10 | 0.02 T における臨界電流密度の温度依存性 | 28 |
| 3.11 | 凝縮エネルギー密度の温度依存性 | 30 |

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 Kamerlingh-Onnes により水銀が 4 K 付近の温度で電気抵抗が 0 になるという超伝導現象が発見された。それ以来多くの科学者により超伝導に関する研究がされて、1957 年の BCS 理論、1986 年の酸化物高温超伝導体の発見と続いて来た。酸化物高温超伝導体において、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。酸化物高温超伝導体としては Y 系、Bi 系、Tl 系、Hg 系などが知られている。

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もち、応用への期待も大きく、金属系超伝導体では MRI-CT 用マグネット、SQUID 等すでに実用化されているものもある。しかし、応用の期待が大きい酸化物超伝導体は実用化に対して多くの問題を抱えている。この理由の 1 つとして、電気抵抗ゼロで流すことができる最大の電流密度である臨界電流密度 J_c が低いということがあげられる。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 力が働く。Lorentz 力により量子化磁束が動くと誘導起電力が生じ電気抵抗が発生するため、常伝導体と同様の電氣的性質を示す。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。

酸化物超伝導体のなかでも、Bi 系超伝導体は機械的に容易に c 軸を配向させることが可能であり、結晶粒間の弱結合の問題が少ないことから、特に線材への応用が期待されている。しかし、Bi 系超伝導体はピン力が弱い

ため高温・高磁界では J_c が著しく低下する。そのためピンニングの強化など、特性の改善が要求されている。

1.2 磁束ピンニング機構

第2種超伝導体内では、欠陥や不均質部分などの非超伝導部分において量子化磁束にピン力が作用することで、磁束線の動きを妨げ、抵抗が発生するのを防いでいる。これを磁束ピンニング機構、作用する欠陥などをピンニングセンターまたは単にピンという。ピンニングセンターとなる欠陥は常伝導析出物、結晶界面、転移などである。これらの場所では常伝導状態になっているか、弱い超伝導状態であって、超伝導部分に比べて小さな自由エネルギーしかもたない。単位体積あたりの超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギーの差を凝縮エネルギー密度という。量子化磁束が常伝導部分にある場合と超伝導状態にある場合を比較すると、後者の自由エネルギーの方が高い。これは量子化磁束の中心部(半径がおよそコヒーレンス長)ではほぼ常伝導であるからである。したがって、量子化磁束が常伝導部分から超伝導部分へ移動しようとするすると引力的な相互作用が起きて、元へ引き戻す力が働くことになる。これがピン力である。超伝導部分と常伝導部分との自由エネルギーの差が大きいほど、つまり凝縮エネルギー密度が大きいとピン力が大きいといえる。

J_c を大きくするために単位体積中のピンが及ぼす力(ピン力密度) $F_p = J_c B$ を大きくするには、個々のピン力の強さ(要素的ピン力 f_p) 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、強いピンを高濃度で導入することは、電流を運ぶ超伝導領域が減少することになりその特性を損ねるということもありうるので、適当なピンの強さ、濃度を考えなければならない。

1.3 不可逆磁界

一般にピンを含む超伝導体では、外部磁界が下部臨界磁界 B_{c1} を超えて磁束線が超伝導体内に侵入した後は、磁化曲線は外部磁界の増減に対して可逆とならず、ヒステリシスを持つ。一般的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。通常の金属超伝導体ではほぼ上部臨界磁界 B_{c2} まで磁化曲

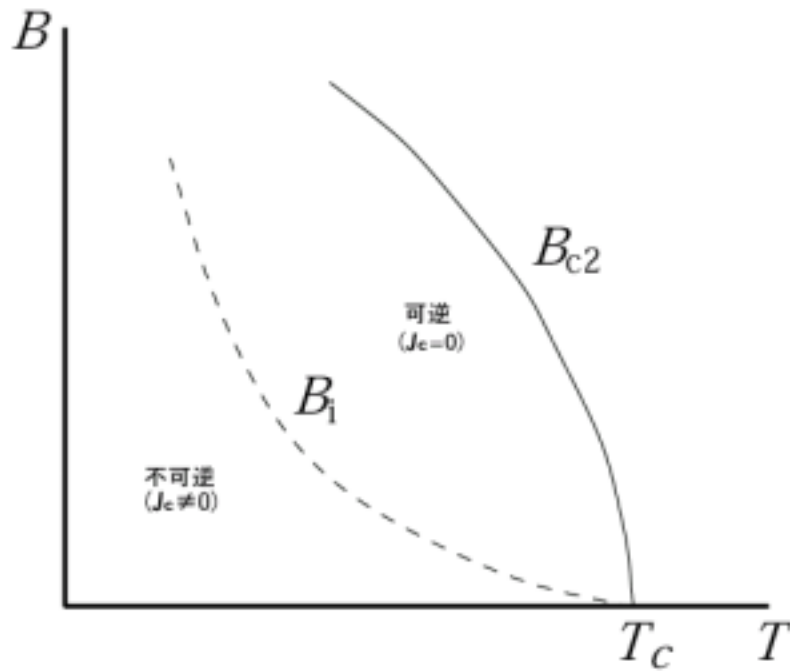


図 1.1. 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_1(T)$ 。

線は不可逆であり、有限の J_c が存在する。

一方で、酸化物超伝導体の磁化が上部臨界磁界 B_{c2} 以下のある磁界を境に可逆となり、これより高磁界領域での J_c がゼロとなることが指摘された。この磁化の可逆と不可逆の境の磁界を不可逆磁界 B_1 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 $B_1(T)$ を不可逆曲線と呼ぶ。不可逆曲線を図 1.1 に示す。酸化物超伝導体ではこの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。

1.4 磁束クリープ

磁束クリープとは、第 2 種超伝導体の混合状態でピン止めされていた磁束線が熱揺動により、ある確率でピンポテンシャルを飛び出す現象である。この現象の影響が顕著に現れるのは、超伝導永久電流の緩和である。これは磁束線がピンニングセンターに捕らえられている状態は、エネルギーの状態空間における局所的な極小に対応した準安定状態でしかなく、真の平衡状態でないことによる。そのため、真の平衡状態に向けての緩和、すなわち遮蔽電流の減衰が起こる。この緩和において特徴的なことは、減衰が時間に対して対数的であることである。遮蔽電流の減衰は、超伝導体内の磁束分布の変化に対応している。こうした熱活性化による磁束線の運動は、

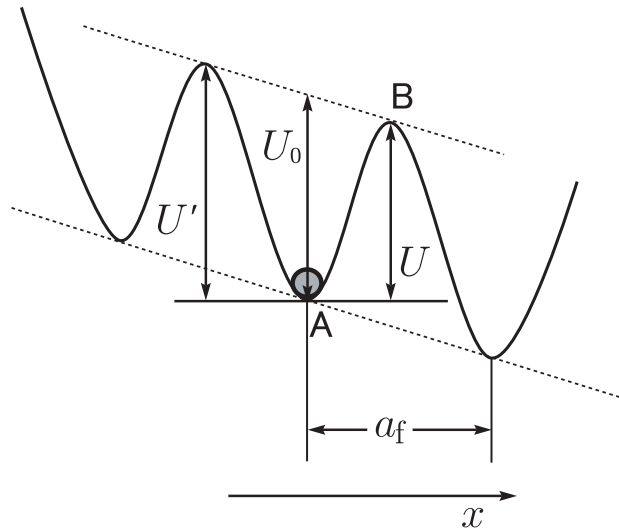


図 1.2. 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係。

磁束線が磁束フローのように磁束線格子全体の連続的な運動ではなく、一部の不連続なものであると考えられている。運動する磁束線の集団を磁束バンドルという。

超伝導体に電流が流れると、ピン止めされた磁束バンドルに Lorentz 力が働く。その磁束バンドルを仮想的に変位させていった場合のエネルギーの変化を図 1.2 に示す。点 A は、磁束バンドルがピン止めされている準安定状態であり、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。 U は電流密度 J が大きくなると減少する。磁束クリープが生じると、熱エネルギーのために磁束バンドルが捕まっているピンニング・センターからはずれて点 B のエネルギー・バリアーを越え、Lorentz 力の方向に動き出す。磁束バンドルがこのエネルギー・バリアーを越えて Lorentz 力方向に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。ここで k_B は Boltzmann 定数であり、図 1.2 において U' は Lorentz 力と反対側のエネルギー・バリアー、 a_f は磁束線格子間隔である。ピン・ポテンシャル U_0 はピン止め点の強さを表す。しかし、 U_0 は実験から直接求める方法がないために、便宜的に磁化の緩和率から求めることができる見掛けのピン・ポテンシャル U_0^* が議論される。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を J_{c0} として、 j を規格

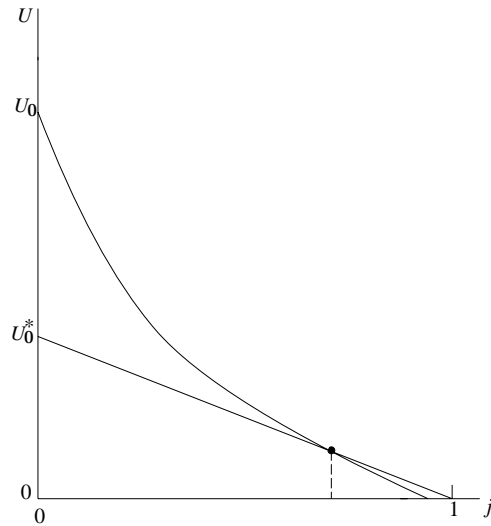


図 1.3. エネルギー・バリアー U と規格化電流密度 j 。

化電流密度 $j = J/J_{c0}$ とすると、図 1.3 のように現実の電流密度のところから引いた U_0 の接線を $j = 0$ に外挿したときの切片が見掛けのピン・ポテンシャル U_0^* を与え、 $U = U_0^* - sJ$ と置ける。 $U = 0$ となる状態が仮想的な臨界状態であると考えられ、このときの電流密度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} を与えるものと考えられる。したがって、 $s = U_0^*/J_{c0}$ であり

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.1)$$

と書ける。Welch の理論結果によれば、図 1.2 のポテンシャルの場合、 U_0^* と U_0 の間には

$$U_0^* = 1.65(k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.2)$$

という関係がある。

1.5 磁束クリープ・フローモデル

磁束クリープをお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

$$E = B a_f \nu_0 \left[\exp \left(-\frac{U}{k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{U'}{k_B T} \right) \right] \quad (1.3)$$

で表せる。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。

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin kx - fx \quad (1.4)$$

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、(1.4) 式を x について微分して

$$x = \frac{1}{k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.5)$$

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

$$\frac{U}{U_0} = \left[1 - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right]^{1/2} - \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0 k} \right) \quad (1.6)$$

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、

$$\left(\frac{2f}{U_0 k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.7)$$

の関係が得られる。よって(1.6)式は

$$U(j) = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.8)$$

となる。また、

$$U' \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 \frac{J}{J_{c0}} \quad (1.9)$$

の関係が得られる。これより(1.3)式は

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.10)$$

と表すことができる。

次に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

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.11)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.12)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.13)$$

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、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.14)$$

の関係があり、これらの式より、

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.15)$$

を得る。(1.15) 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 1.4(a) のようなモデルで考えてみると、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、

$$V = LR^2 \quad (1.16)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

で与えられる。ここで C_{44} は曲げに対する磁束線の弾性定数で

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.18)$$

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ R は

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

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

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.20)$$

で与えられ、格子が乱れるにつれて小さな値となり、融解した状態ではゼロとなる。また、超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて R は、磁束線格子間隔 a_f 程度かその数倍と予想されており、

$$R = ga_f \quad (1.21)$$

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る。したがって、磁束バンドルの体積 V は (1.16) 式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.22)$$

となる。(1.15) 式、(1.22) 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る。

ただし、超伝導体が L 、 R より大きいバルクの場合の磁束バンドルの体積は (1.16式) で与えられるが、一方で、図 1.4(b) のように縦方向の磁束バンドルサイズ L に比べて超伝導体の厚さ d が小さい場合、磁束バンドルの体積は

$$V = dR^2 \quad (1.23)$$

となる。縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合のピン・ポテンシャルは (1.15) 式、(1.16) 式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.24)$$

となり、ここで (1.17) 式、(1.21) 式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2^{1/2}}{2\zeta^{3/2} \mu_0} \quad (1.25)$$

となる。ここで、 ϕ_0 を磁束量子として $a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2}$ を用いて計算すると

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.26)$$

となる。一方、 L が d より大きい場合には

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.27)$$

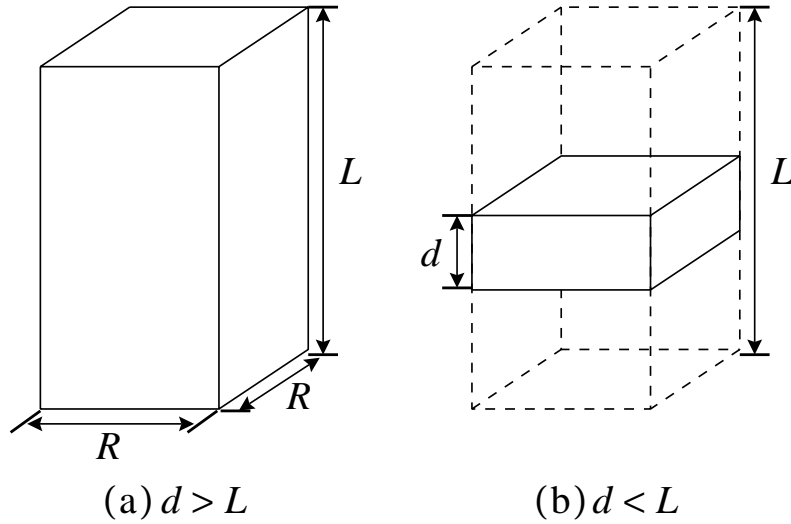


図 1.4. 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

となる。

ここで磁束クリープ及び磁束フローにより発生する電界について考える。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

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cr}} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; \quad j < 1 \\
 &= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; \quad j \geq 1
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

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

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ff}} &= 0; \quad j < 1 \\
 &= \rho_f (J - J_{c0}); \quad j \geq 1
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

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

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \tag{1.30}$$

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

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \quad (1.31)$$

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 、 δ はピンニングパラメータである。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 (1.31) 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。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.32)$$

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 の分布を考慮にいれると全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.33)$$

で与えられる。パラメータを与えることにより、 E - J 曲線进行评估することが出来る。

1.6 超伝導体の次元性

Bi系超伝導体は図1.5のような変形ペロブスカイト構造をしていて、 $\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$ が超伝導層と呼ばれ、超伝導性が強く主に超伝導電流が流れる。また、 SrO-BiO-BiO-SrO が電氣的に絶縁層であり、この絶縁層を挟む CuO_2 面間はジョセフソン接合のような弱い結合になる。3次元的なY系超伝導体に比べ、Bi系超伝導体においては絶縁層の割合が大きく、絶縁性が強いため、 c 軸方向の相関が弱くなり2次元性が強くなっている。Bi系超伝導体はこうした2次元的な結晶構造に起因してコヒーレンス長が大きな異方性を持つために、この不可逆磁界も異方性を持つと考えられている。そして酸化物超伝導体の中でも最も異方性が大きいBi-2212超伝導体の場合は特に不可逆磁界の異方性が大きくなる。

また、酸素アニールによりキャリアドーピングをすると、絶縁層の超伝導性が増すので異方性が小さくなり、超伝導体がより3次元的になる³⁾。

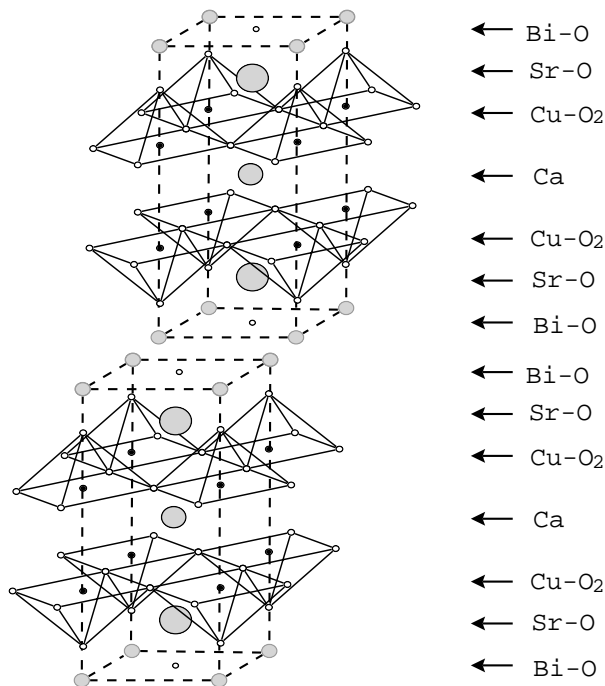


図 1.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。

1.7 パンケーキ磁束モデル

このモデルは c 軸に平行に磁界を加えた場合の量子化磁束が絶縁的ブロック層で切れ、図 1.6 のようなパンケーキ状になるというモデルである¹⁾。すなわち劣った不可逆磁界となるのは、磁束線が a - b 面内では長距離にわたって相関をもつが、磁束バンドルの長さが CuO_2 面間距離で制限されるために、縦方向には CuO_2 層間距離のオーダーでしか相関をもたず、ピン・ポテンシャルが小さくなり、磁束クリープの影響を顕著に受けるためだとされている。もしこれが事実だとすると臨界電流特性は結晶構造に直接影響を受け、臨界温度及び臨界磁界等の超伝導パラメータのように材料によって決定されてしまう。したがってこの領域の臨界電流特性改善がかなり困難となる。

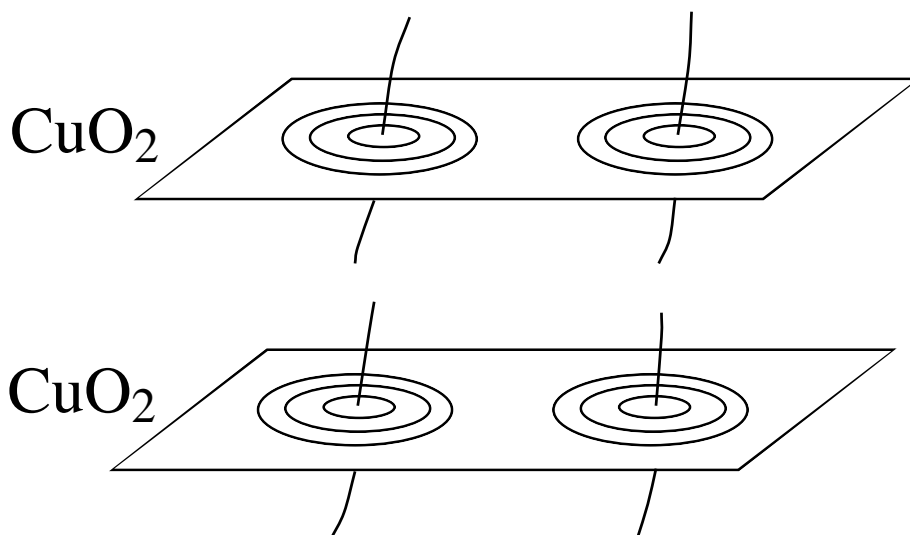


図 1.6. 磁界を c 軸に平行に加えた場合のパンケーキ磁束モデルから予想される磁束線の常伝導核の構造。

1.8 要素的ピン力の加算理論

超伝導体の c 軸に平行に円柱状欠陥を導入し、磁界 B を c 軸に平行に加えた場合を考える。一つの円柱状欠陥(ピン)に磁束線が捕らえられたとする。常伝導核相互作用によるピンニングによる要素的ピン力 f_p は、ピンの半径を r 、縦方向の長さを t 、 a - b 平面内のコヒーレンス長を ξ として

$$\begin{aligned} f_p &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi t; \quad \xi < r \\ &\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r t; \quad \xi \geq r \end{aligned} \quad (1.34)$$

と表される。 B_c は熱力学的臨界磁界である。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 と磁束量子 ϕ_0 を用いて、単位面積当たりのピンの数は B_ϕ/ϕ_0 と表せる。ピンは超伝導体を貫通した円柱状欠陥とすると、ピンと平行な方向の超伝導体の厚さ d を用いて、単位体積当たりのピンの数、つまりピン濃度は $N_p = B_\phi/\phi_0 d$ と表せる。しかし、ピンはランダムに分布しており、すべての磁束線をピン止めしているわけではない。ここでピン濃度 N_p と磁束線が出会う確率の積で与えられる有効ピン濃度 N'_p を定義する。外部磁界 B をかけたとき、単位体積当たりの磁束線の本数は $B/\phi_0 d$ と表せる。ピンの体積は $\pi r^2 d$ 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、 $B\pi r^2/\phi_0$ と評価できる。よって、有効なピン濃度 N'_p は

$$N'_p = \frac{\pi r^2 B B_\phi}{d \phi_0^2} \quad (1.35)$$

となる。ここでクリープがないときの仮想的な巨視的ピン力密度 F_{p0} を

$$F_{p0} = J_{c0} B = \eta N'_p f_p \quad (1.36)$$

と表し、有効ピンニング効率 η を定義する。これは統計学平均から

$$\eta = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (1.37)$$

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

$$\alpha = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.38)$$

である。

1.9 本研究の目的

一般的に、柱状欠陥は凝縮エネルギー相互作用による引力的なピンであり、このピンニング特性は凝縮エネルギー密度により決定される。また、前述のように、凝縮エネルギー密度は超伝導体の次元性の影響を強く受ける。Bi-2212 超伝導体は2次元性がひじょうに強く、凝縮エネルギー密度は他の超伝導体に比べるとかなり低いと予想される。この次元性の問題は、超伝導体にキャリアドーピングすることで改善されることが知られている。しかし、凝縮エネルギー密度を直接測定する適切な方法がないことから、これまで定量的な評価がなされなかった。

そこで、本研究は Bi-2212 単結晶試料に Ni イオンを照射して、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間接的に求めた。なお超伝導体の次元性を変えるために酸素アニールにより試料としては、最適ドーピング状態とオーバードーピング状態の2種類を用い、超伝導体の次元性と凝縮エネルギー密度の関係を検討する。

第 2 章 実験

2.1 試料

本実験で用いた試料は九州工業大学情報工学部の安田助手から提供された Bi-2212 単結晶 (KCl フラックス法により作製) である。照射は日本原子力研究所で行われた。試料は、ドーピング状態、Ni イオン照射量の違う 6 つの試料を用いた。c 軸に平行に Ni イオンを照射して、照射によって生じた円柱状欠陥の半径は 2 nm で、欠陥の長さは試料を貫通している⁴⁾、試料の厚さと同じである。6 つの試料の諸元は表 2.1 に示す。なお、表 2.1 の照射量は等価磁界換算したときの値 (マッチング磁界 B_{ϕ}) である。

表 2.1 試料の諸元

| 試料 | ドーピング状態 | サイズ | 照射量 | T_c |
|--------|-----------|-------------------------------|-------|-------|
| b-op | 最適ドーピング | 2.54 mm × 1.24 mm × 5 μ m | なし | 89 K |
| 0.4-op | | 2.35 mm × 1.90 mm × 7 μ m | 0.4 T | 89 K |
| 1.0-op | | 2.24 mm × 1.48 mm × 5 μ m | 1.0 T | 86 K |
| b-ov | オーバードーピング | 1.89 mm × 1.30 mm × 3 μ m | なし | 84 K |
| 0.4-ov | | 1.86 mm × 1.80 mm × 5 μ m | 0.4 T | 83 K |
| 1.0-ov | | 2.30 mm × 2.00 mm × 6 μ m | 1.0 T | 80 K |

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、加熱して溶融させた後、徐冷していく。この時図 2.1 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

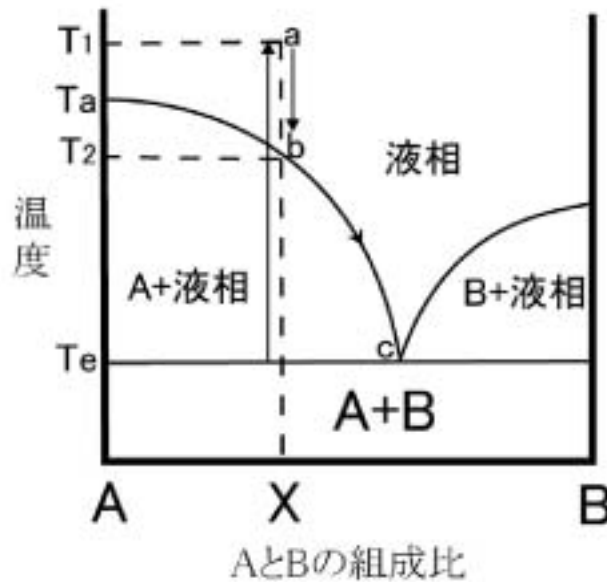


図 2.1. フラックス法の原理

物質 B が液相のままである低温相 (A+ 液相) が存在すれば、A の融点 T_a 以下で共晶温度 T_e まで液相線 bc に沿って目的の結晶 A が成長していく。このフラックス法の利点として

- 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。

2.2 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、以下に簡単に示す。

幅 a 、長さ b の平板状超伝導体 ($a > b$) に c 軸方向に外部から直流磁界を印加したときを考える。なお、電流分布には Bean モデルを仮定する。4 方向から試料へ磁束が侵入し、臨界電流密度が等方的ならば電流が流れる様子は図 2.2(a) のようになる。図 2.2(b) は磁束密度 B の空間分布である。増磁過程での磁束密度の空間分布は図 2.2(b) の下半分、減磁過程では上半分となっている。したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント m は、磁界の方向の試料の厚みを d とすると

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

となる。したがって磁化のヒステリシスは m を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c b}{6a} (3a - b) \quad (2.2)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6a}{b(3a - b)} \Delta M \quad (2.3)$$

から評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁化の測定値の読みは [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$\Delta M [\text{A/m}] = \Delta M [\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.4)$$

このように ΔM を測定することにより J_c を評価することができる。

不可逆磁界は J_c が $1.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。

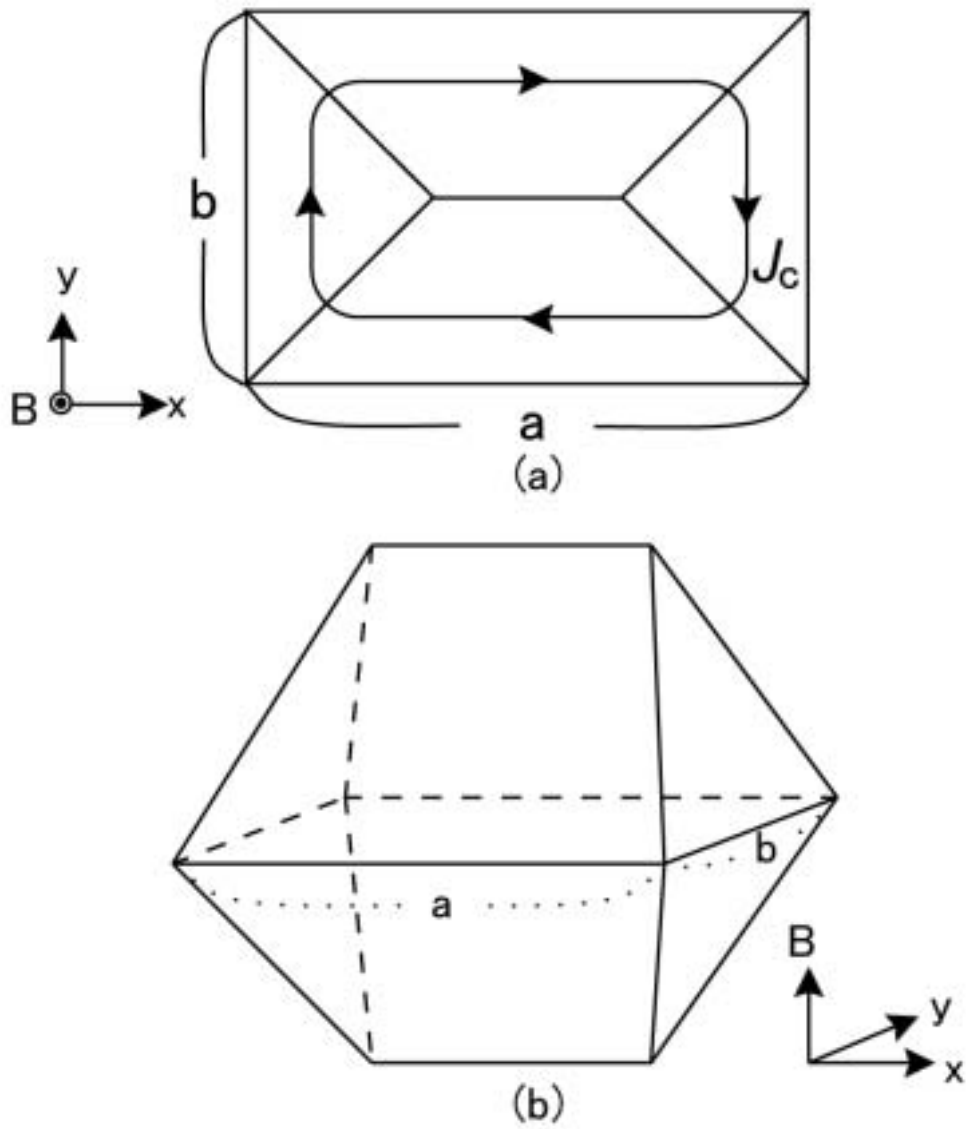


図 2.2. (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が侵入した場合の磁束分布

第 3 章 実験結果および検討

3.1 実験結果

3.1.1 臨界電流密度の磁界依存性

測定された磁化のヒステリシス曲線の解析から得られた 20 K でのオーバードープ状態、最適ドープ状態の試料の $J_c - B$ 特性をそれぞれ図 3.1、図 3.2 に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の外部磁界 $B(\text{T})$ 、縦軸は対数表示の臨界電流密度 $J_c(\text{A}/\text{m}^2)$ を表している。マッチング磁界 $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ の場合、オーバードープ状態、最適ドープ状態のどちらの試料とも J_c は照射量の異なる 2 つの試料と比べて増加しており、ピーク効果は観測されなかった。

ピーク効果が観測されなかった理由としては、磁界の増加とともに磁束線の常伝導核の 3 次元から 2 次元のクロスオーバーが起きても、磁束線が強制的に柱状欠陥に捕らわれた 3 次元状態のままになっているため、2 次元状態への転移が起こらないものと考えられる。

照射された試料に関して、外部磁界とマッチング磁界が一致するところでピーク効果が現れると予想されたが、ピーク効果は現れなかった。これはピンとなる柱状欠陥がランダムに打ち込まれたことによって、磁束線が確率的にしかピンに捕らわれなかったことが原因と考えられる。

マッチング磁界 $B_\phi = 0.4 \text{ T}$ の場合、オーバードープ状態、最適ドープ状態のどちらの試料とも J_c は評価できるほど増加しなかった。これは、照射量が $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ より少ないうえに、1.8 節で述べた、磁束線が欠陥に出会う確率 $B\pi R^2/\phi_0$ がかなり小さくなるためだと考えられる。このときの確率は、0.00243 とかなり低い。これも柱状欠陥がランダムに打ち込まれたことによるものだと考えられる。したがって、以後の議論は $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ の場合のみとする。

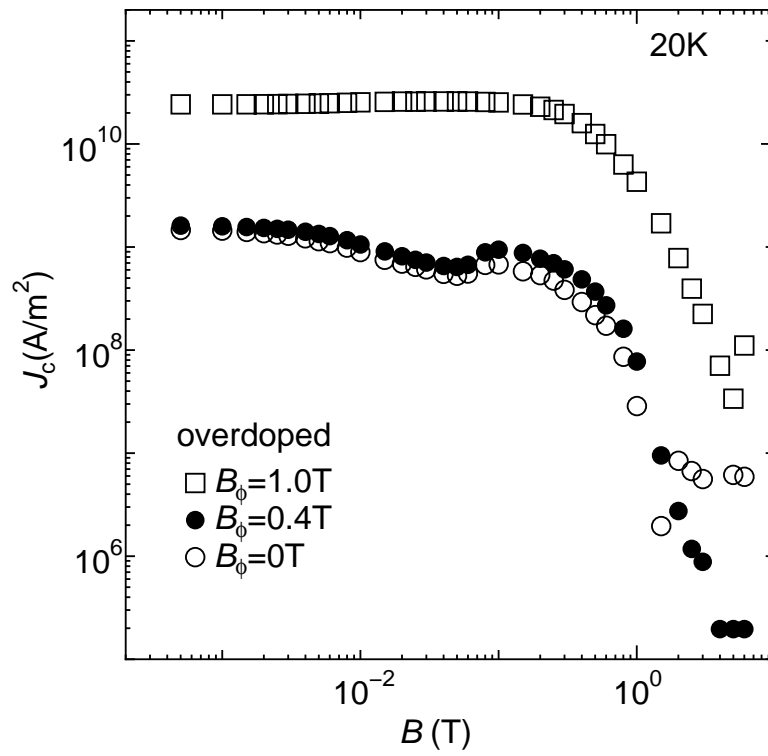


図 3.1. 20K でのオーバードープ試料の臨界電流密度の磁界依存性。

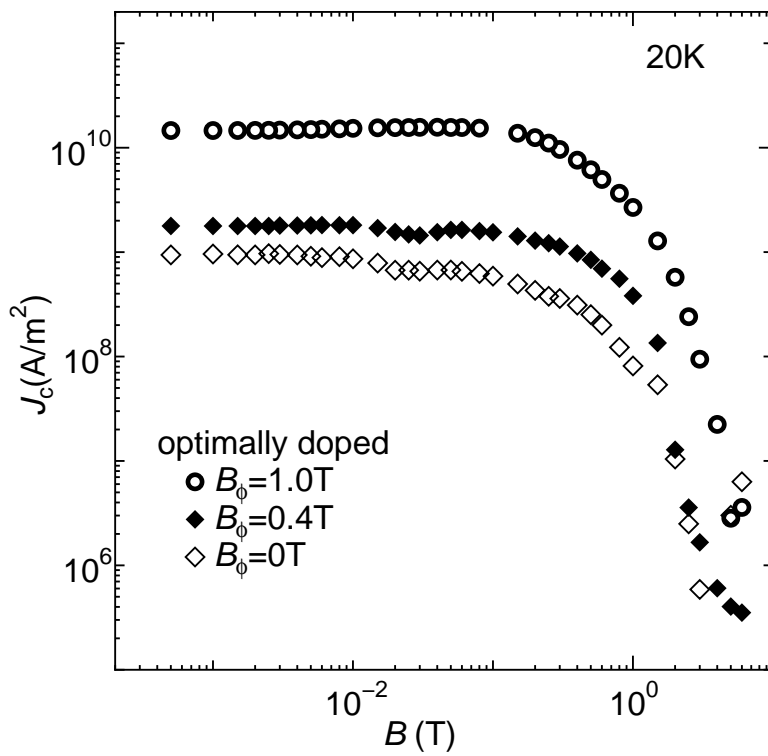


図 3.2. 20K での最適ドープ試料の臨界電流密度の磁界依存性。

また、マッチング磁界 $B_\phi = 1.0$ T の試料では、マッチング磁界の約 1/3 でピーク効果が表れると報告されているが⁷⁾、図 3.1、図 3.2 を見るかぎり、ピーク効果は表れなかった。

3.1.2 不可逆磁界

不可逆磁界は各温度において、 J_c が 1.0×10^7 A/m² になる磁界の値で決定した。各試料の不可逆磁界を図 3.3 に示し比較する。なお各試料で臨界温度 T_c が異なるため、温度は臨界温度で規格化している。図から分かるように不可逆磁界は温度の増加とともに減少している。照射前の試料は磁束線の 2 次元 - 3 次元の転移曲線と不可逆曲線の交点である臨界点の $T/T_c \simeq 0.5$ 近傍で急激に変化している。また、照射前の試料について、 $T/T_c \simeq 0.5$ 近傍を拡大したものを図 3.4、3.5 に示す。図 3.1、3.2 でピーク効果が表れるときの磁界をピーク磁界 B_p とすると、オーバードープ試料では $B_p = 0.1$ T、最適ドープ試料では $B_p = 0.06$ T となり、 B_p 付近を境に B_i の変化率が変わっている。これは B_p を境に、磁束線の 3 次元 (低磁界) から 2 次元 (高磁界) のクロスオーバーが起きていることを示している。

照射後の試料は照射前より不可逆磁界は増加しているが、 $T/T_c \simeq 0.5$ 近傍での急激な変化はみられない。これは磁束線の 2 次元 - 3 次元の転移がないことと対応しているものと考えられる。

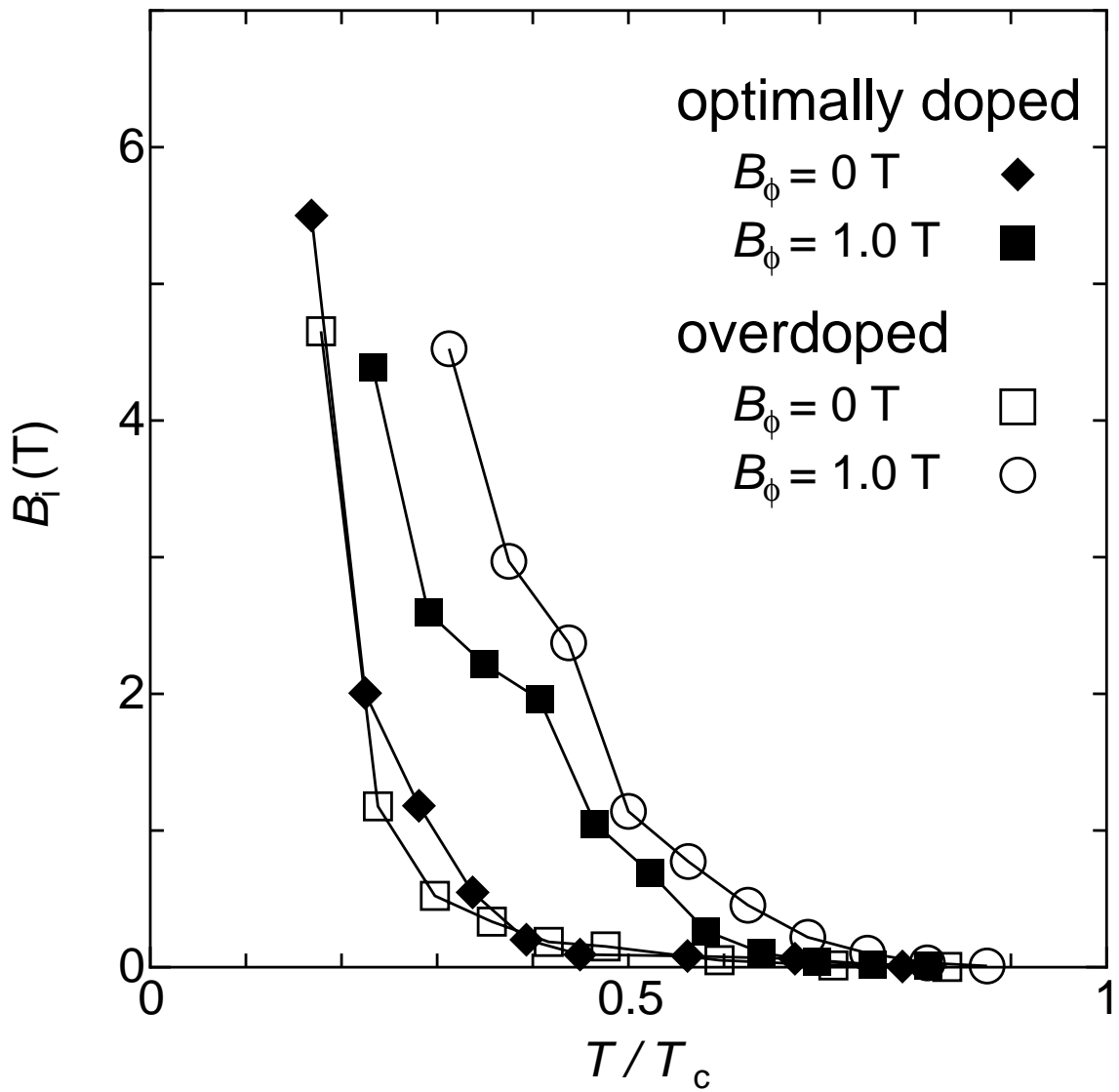


図 3.3. 各試料における不可逆磁界の温度依存性。

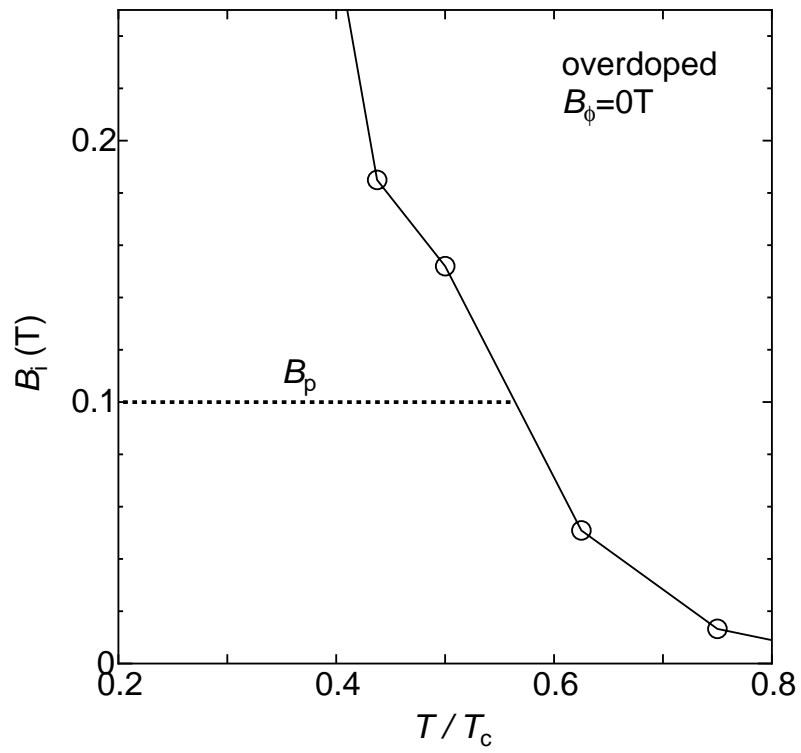


図 3.4. オーバードープ試料における不可逆磁界の温度依存性。

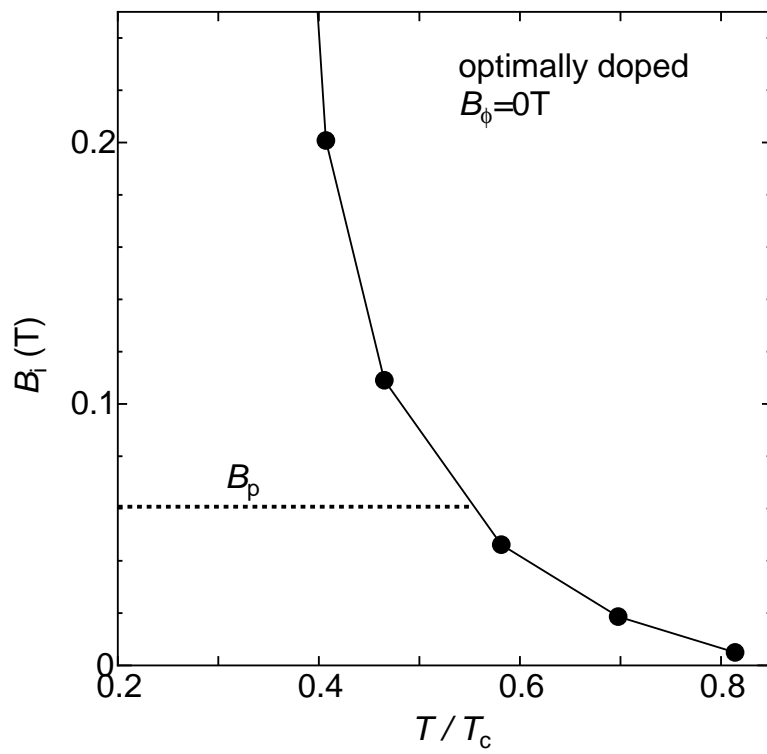


図 3.5. 最適ドープ試料における不可逆磁界の温度依存性。

3.2 解析

3.2.1 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、1.5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-臨界電流特性を求め、磁化測定の実験値に対応させて電界基準 E_c を 2.0×10^{-8} V/m として臨界電流密度 J_c を求めた。各パラメーターの値は (1.31) 式で、 J_c の理論値が実験値と合うように調整した。なお、3.1節で述べた磁束線の2次元-3次元状態によってピンニング特性が異なるので、磁束線の2次元-3次元の転移点より高温域、低温域に分けてフィッティングした。また、参考のため Bi-2212 超伝導体に比べ3次元性の強い Y-123 もフィッティングした。Y-123 に関しては Civale らの実験結果⁸⁾を使用した。

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。

表 3.1 各々の試料の数値解析に用いたピンニングパラメータ

| 試料 | A_m | m | γ | σ^2 |
|-----------------|----------------------|-----|----------|------------|
| 1.0-op(40 K 以下) | 6.8×10^{11} | 9.2 | 0.01 | 0.10 |
| 1.0-op(40 K 以上) | 1.3×10^9 | 3.4 | 0.01 | 0.10 |
| 1.0-ov(40 K 以下) | 6.5×10^{11} | 6.0 | 0.01 | 0.10 |
| 1.0-ov(40 K 以上) | 3.5×10^{10} | 4.3 | 0.01 | 0.10 |
| Y-123 | 8.0×10^{11} | 4.0 | 0.50 | 0.10 |

フィッティングしたときのグラフを図 3.6 ~ 3.8 に示す。点が各温度での実験値を表し、線が理論値を表す。フィッティングの際、図 3.6 と図 3.7 の 30 K、50 K で理論値と実験値がずれているが、30 K より低温側と 50 K より高温側が理論値とあっている。したがって、磁束線の2次元-3次元の転移点近傍の 30 K、50 K のところの実験値と理論値のずれは問題ないとする。

3.2.2 臨界電流密度の温度依存性

図 3.6 と図 3.7 でそれぞれ、2.0 T、0.02 T における各温度での J_c を求めた。図 3.9、3.10 に臨界電流密度の温度依存性を示す。

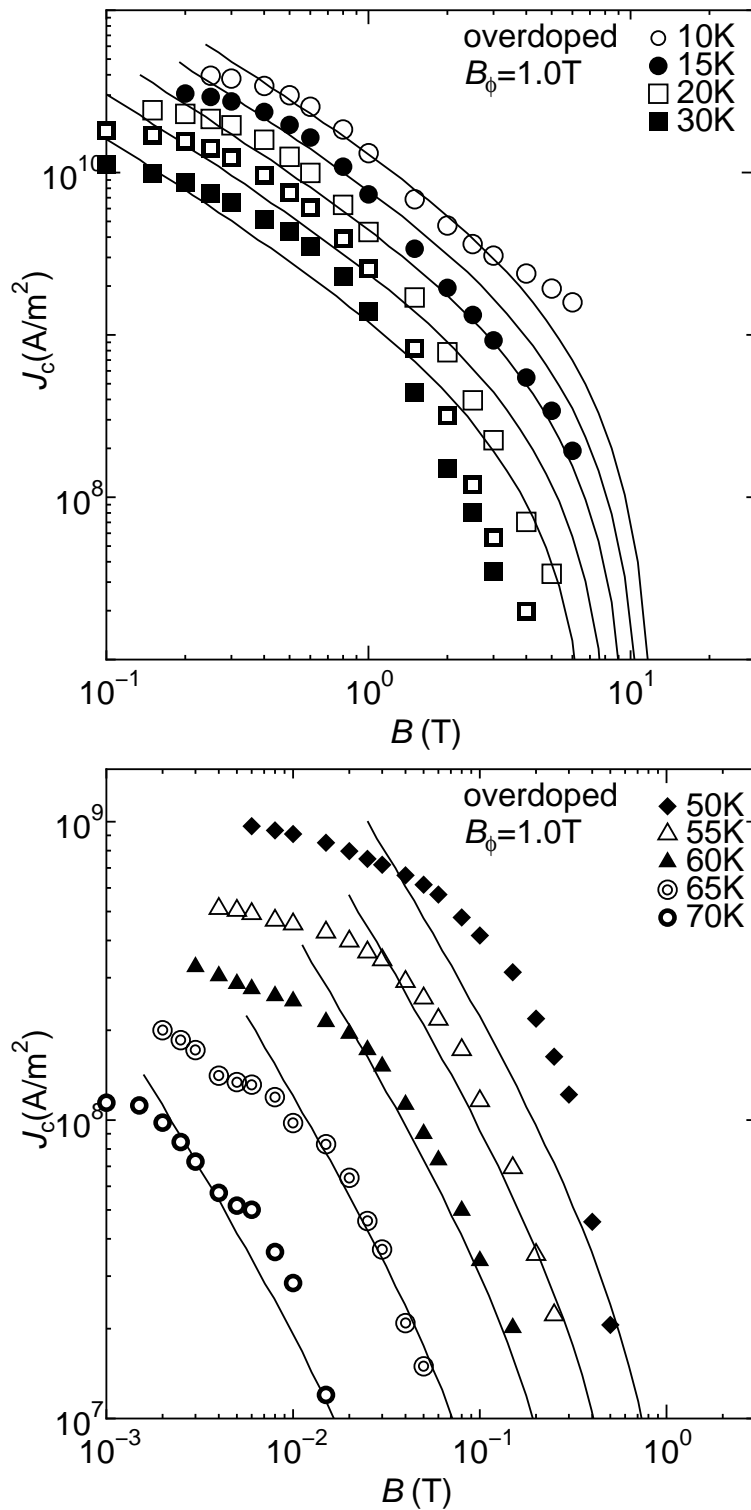


図 3.6. オーバードープ試料の実験値と理論値のフィッティング

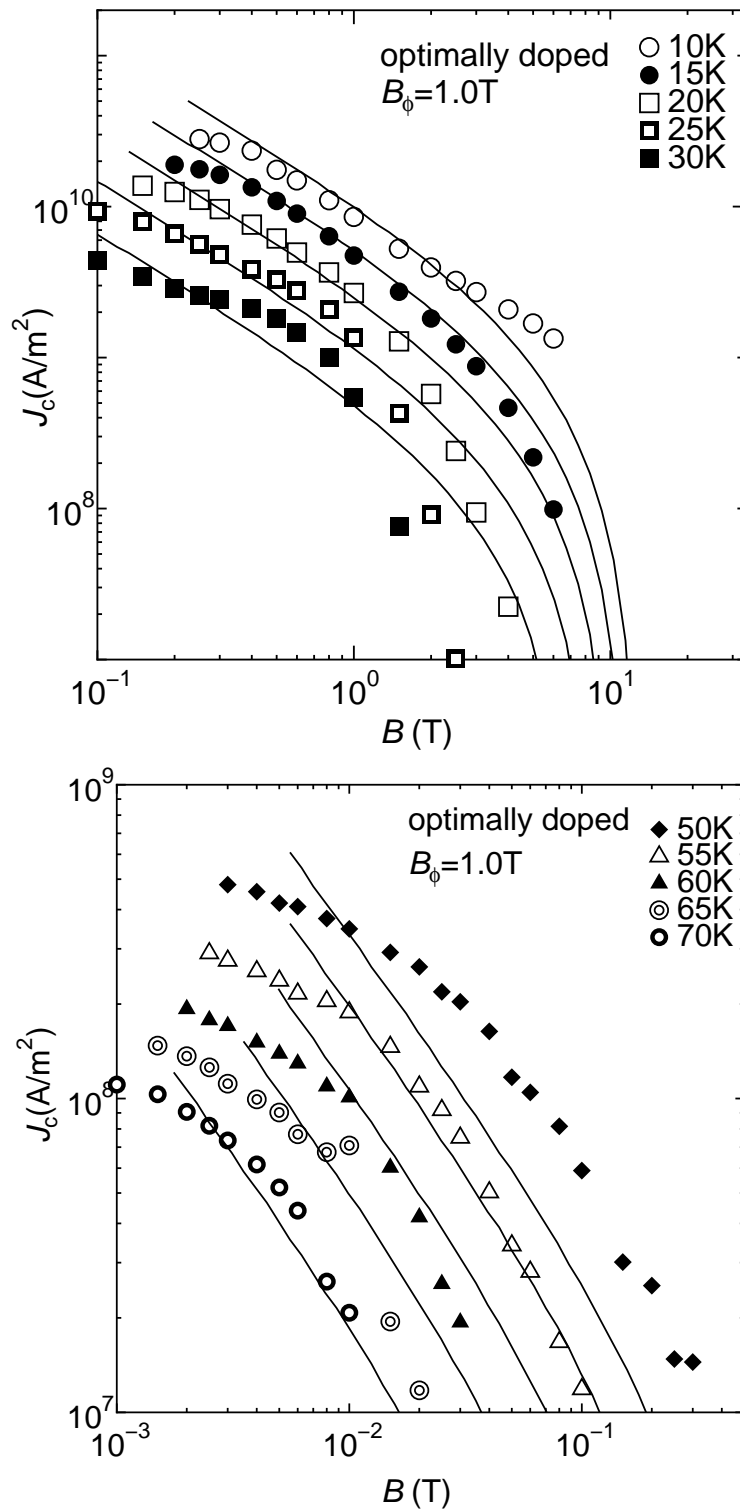


図 3.7. 最適ドーブ試料の実験値と理論値のフィッティング

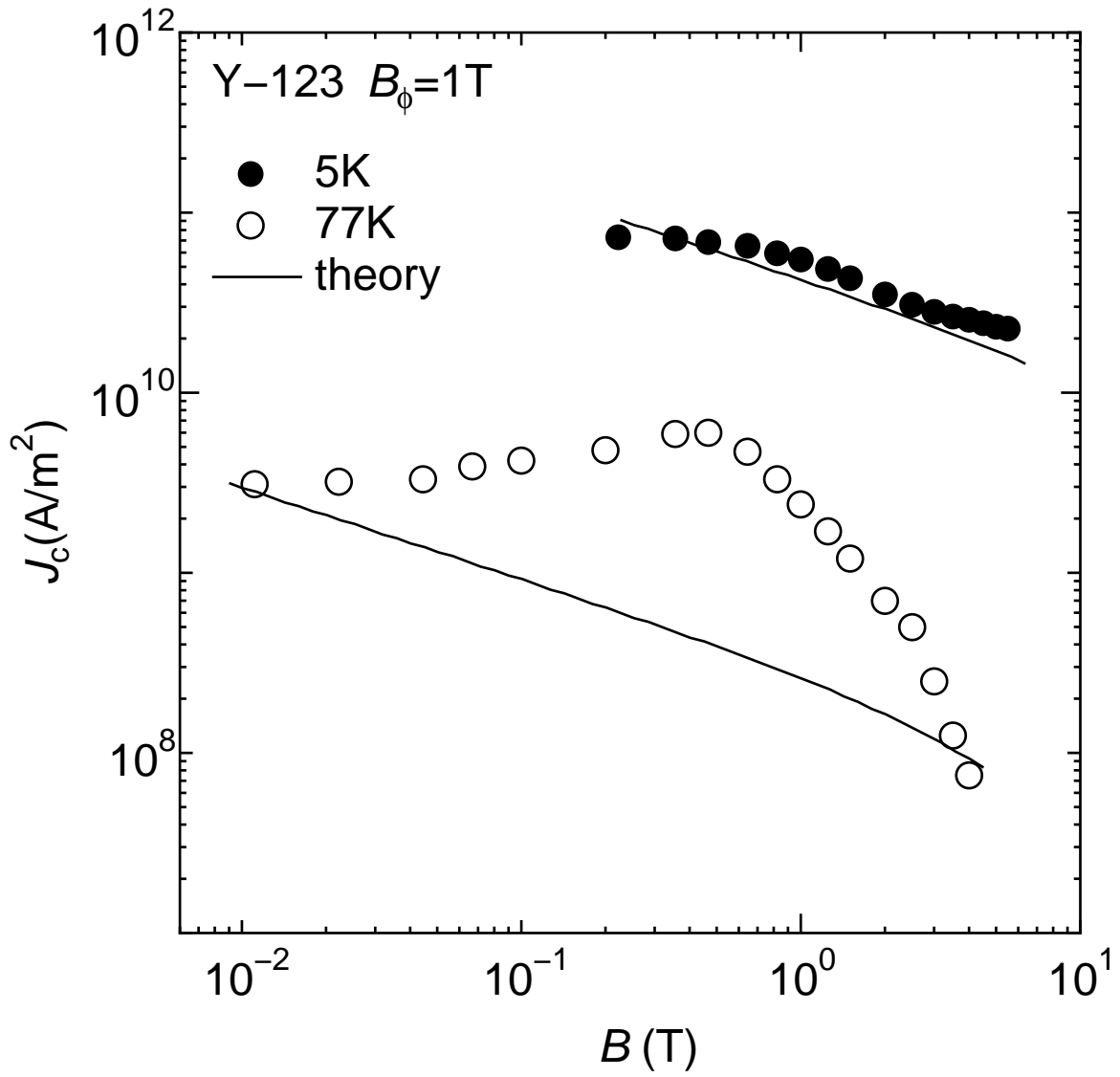


図 3.8. Y-123 の実験値と理論値のフィッティング

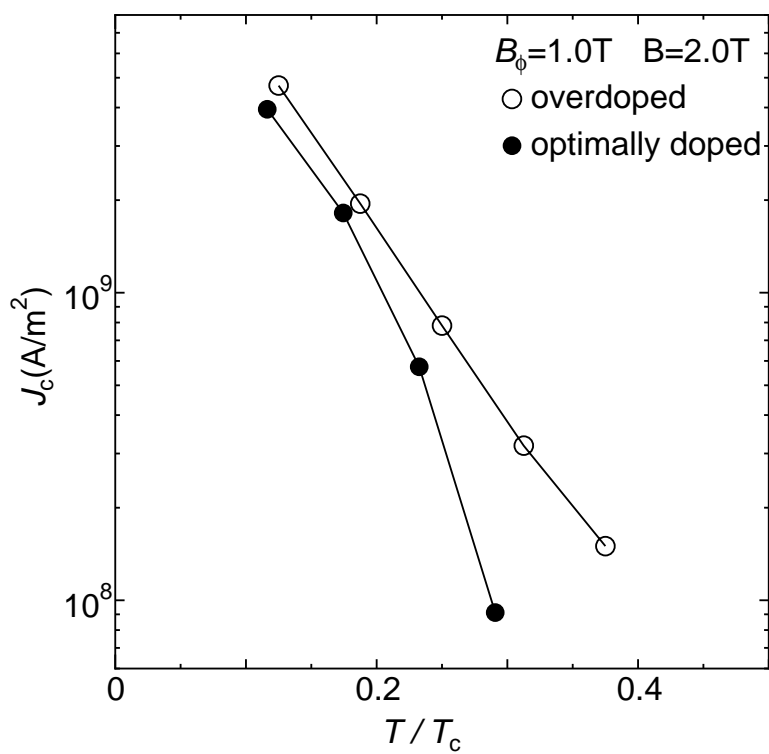


図 3.9. 2.0 T における臨界電流密度の温度依存性

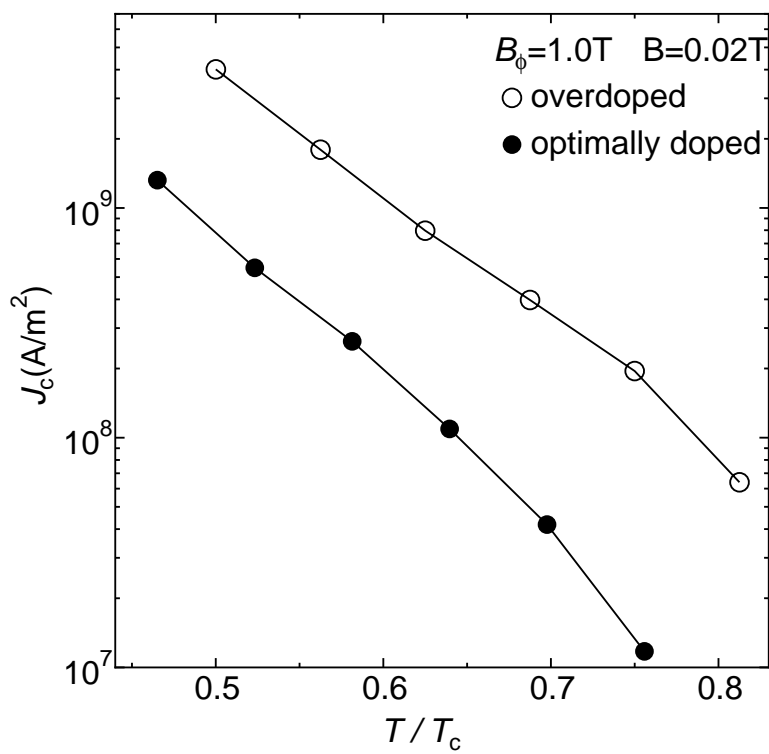


図 3.10. 0.02 T における臨界電流密度の温度依存性

広い温度領域で、最適ドーピング試料よりもドーピング量が多いオーバードーピング試料の方が J_c が大きかった。これはドーピング量が多い方が、絶縁層の超伝導性が大きいので J_c が大きくなったと思われる。また、図 3.10 の最適ドーピング状態とオーバードーピング状態の試料の J_c の差は一定であるのに対し、図 3.9 では低温になるにつれて、 J_c の差が小さくなった。

3.2.3 凝縮エネルギー密度

ここで、3.2.1 節で求めたピンニングパラメータより求められる仮想的な臨界電流密度 J_c 、磁束クリープ理論、要素的ピン力の加算理論から凝縮エネルギー密度を求めた。図 3.11 に各試料の凝縮エネルギー密度の温度依存性を示す。

最適ドーピング状態の試料とオーバードーピング状態の試料との結果を比べると、オーバードーピング状態の試料の方が凝縮エネルギー密度が高い。つまり、絶縁層での超伝導性の違いでオーバードーピング状態の試料の方が凝縮エネルギー密度が高くなると考えられる。それら 2 つの試料より、Y-123 の凝縮エネルギー密度が高い。Bi-2212 の絶縁層の厚さが Y-123 よりも厚いことから、絶縁層の厚さの違いで Y-123 の方が Bi-2212 よりも凝縮エネルギー密度が高くなると考えられる。つまり、超伝導体の 3 次元性が強くなるにつれて、凝縮エネルギー密度が大きくなっていることがわかる。

また、3.2.2 節での臨界電流密度の温度依存性と同様に、低温になるにつれてオーバードーピング状態と最適ドーピング状態の試料の凝縮エネルギー密度の差が小さくなった。この低温側での特異な温度依存性については、まだ明確にされていないので、そのメカニズムの解明を検討していく必要がある。

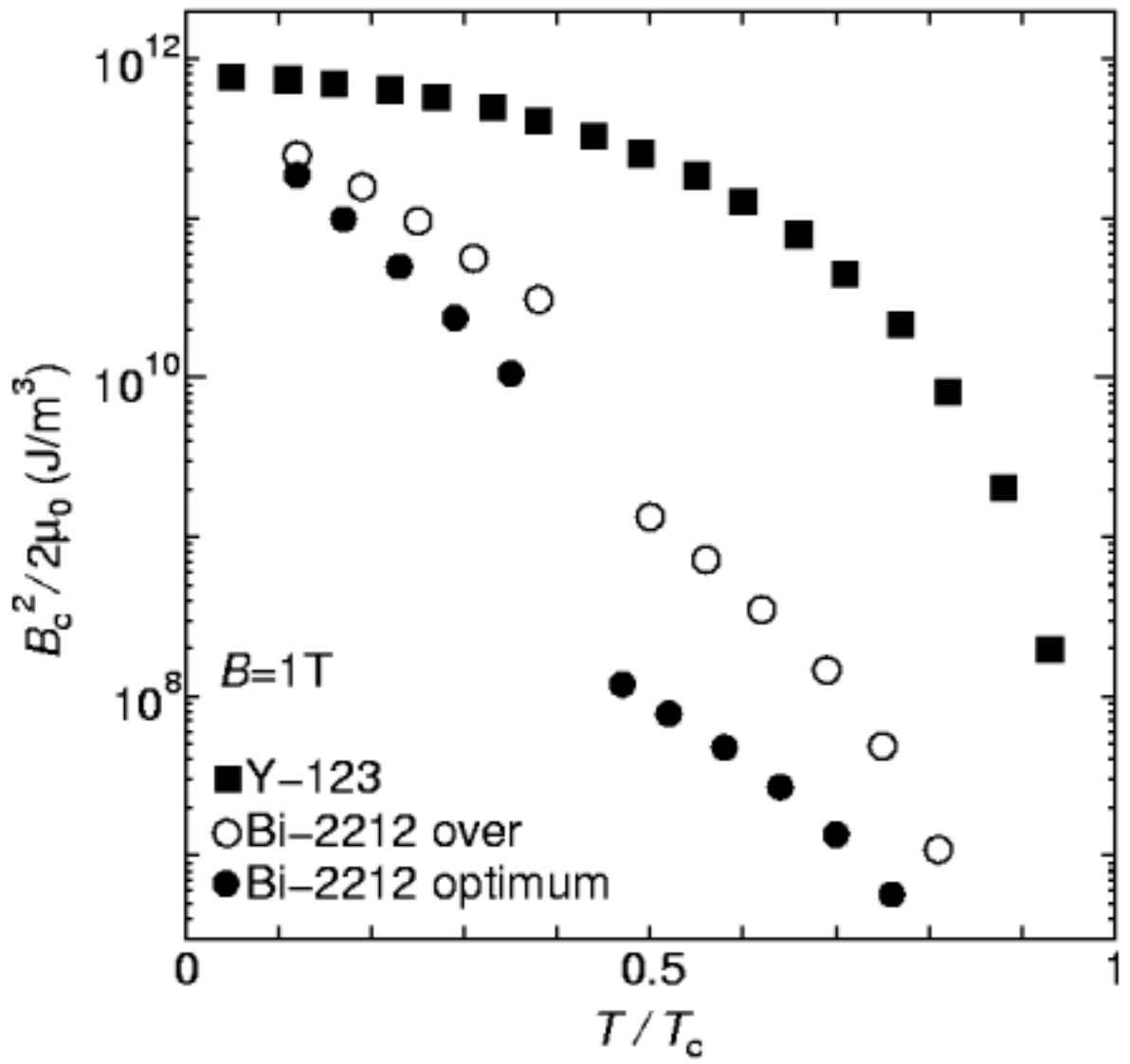


図 3.11. 凝縮エネルギー密度の温度依存性

第 4 章 結論と今後の課題

4.1 結論

柱状欠陥を導入した Bi-2212 単結晶試料の凝縮エネルギー密度を求めた。超伝導体の次元性の影響を見るために、オーバードープ状態試料と最適ドープ状態試料を用いた。また比較のため、Y-123 の凝縮エネルギー密度も求めた。その結果、以下の結論を得た。

- 柱状欠陥をマッチング磁界 $B_\phi = 1.0$ T 分照射した試料は Bi-2212 超伝導体の特徴である臨界電流密度 J_c のピーク効果が消失した。

→ ピーク効果は磁束線の常伝導核の 3 次元状態から 2 次元状態のクロスオーバーによって引き起こされる。柱状欠陥の導入により常伝導核がクロスオーバーを起こし 2 次元状態になっても、柱状欠陥に磁束が捕らわれているので強制的に 3 次元状態のままなのでクロスオーバーが起こらずピーク効果が照射後の試料に現れなかったものと思われる。

- 照射なしの試料は、不可逆磁界 B_i が規格化温度 $T/T_c \simeq 0.5$ 付近で急激に向上している。しかし、照射後の試料は照射前と比較して緩やかに向上していた。

→ 照射前の試料の B_i が急激に向上する点は、上で述べた J_c のピーク効果が起こる点と一致しており、この B_i の急激な向上は磁束線の常伝導核のクロスオーバーが原因と考えられる。照射後の試料はこの点での変化が緩やかになっており、上で述べたのと同様にクロスオーバーが起こらなかったことが原因と考えられる。

- 広い温度領域において Y-123、Bi-2212 オーバードープ状態、Bi-2212 最適ドープ状態試料の順に凝縮エネルギー密度が大きかった。

→Y-123は超伝導層の厚さがBi-2212に比べて厚いのでc軸に平均した凝縮エネルギー密度がBi-2212より大きくなると考えられる。またBi-2212オーバードープ状態試料と、Bi-2212最適ドープ状態試料はブロック層の超伝導性の違いからオーバードープ状態の試料の方が凝縮エネルギー密度が大きくなると考えられる。

- 臨界電流密度、凝縮エネルギー密度は、高温側では、Bi-2212のオーバードープ状態と最適ドープ状態の試料の凝縮エネルギー密度の差はほぼ一定であるのに対し、低温側では低温になるにつれて、凝縮エネルギー密度の差が小さくなった。

4.2 今後の課題

今後は、次元性の影響を定量的にみるために、異方性パラメーター γ を用いて、凝縮エネルギー密度と異方性パラメーターの関係を調べることが必要である。また、さまざまなドープ状態の試料の凝縮エネルギー密度を求めて、実用上の最適なドープ量を求めることが必要である。

また、Bi-2212のドープ量の異なる試料で、臨界電流密度、凝縮エネルギー密度の低温側での特異な温度依存性については、今後そのメカニズムの解明を検討していく必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大な御指導、御助言を頂いた松下照男教授、小田部荘司助教授に深く感謝いたします。未熟者の私に何度も親切丁寧に御指導して頂いた岡村和憲さんに心から深く感謝いたします。また、試料を提供してくださった高野研究室の安田敬助手、試料を照射してくれた日本原子力研究所の岡安悟氏に感謝いたします。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します。

参考文献

- 1) 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- 2) 和田浩志: Bi-2212 薄膜の不可逆磁界に関する研究 [九州工業大学卒業論文 平成 13 年]
- 3) 岸尾光二: 酸化物高温超伝導体発見からの 10 年 異方性と磁束ピンニングの化学的制御. *まてりあ*, 34 (12), 1368-1373 (1995)
- 4) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou: *Physica C* 357-360(2001)467-500
- 5) 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 高温超伝導体の物性 (培風館)
- 6) M. Kiuchi, T. Matsushita: *Annual Report of Research Institute of Superconductivity Vol.3* 41-47(1996)
- 7) R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata, M. Tachiki: *Phy. Rev. Lett.* 2925-2928(1998)80
- 8) 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