

Bi-2212 超伝導体の次元性と 凝縮エネルギー密度

富田 美華

2004 年 2 月 27 日

電子情報工学科

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 凝縮エネルギー密度	2
1.3 不可逆磁界	3
1.4 磁束クリープ	4
1.4.1 磁束クリープによる電界	4
1.4.2 磁束クリープおよびフローによる電界	6
1.4.3 見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*	8
1.4.4 ピン・ポテンシャル・エネルギー	10
1.5 超伝導体の次元性	12
1.6 要素的ピン力の加算理論	14
1.7 本研究の目的	15
第2章 実験	16
2.1 試料	16
2.1.1 試料の諸元	16
2.1.2 異方性パラメータ	16
2.1.3 FZ 法	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 磁化測定	19
第3章 実験結果および検討	21
3.1 実験結果	21
3.1.1 臨界電流密度の磁界依存性	21
3.1.2 臨界電流密度と異方性パラメータの関係	23
3.1.3 不可逆磁界の温度依存性	23

3.2 解析	25
3.2.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析	25
3.2.2 凝縮エネルギー密度の温度依存性	26
3.2.3 凝縮エネルギー密度の異方性パラメータ依存性	33
第4章 結論と今後の課題	35
4.1 結論	35
4.2 今後の課題	35
参考文献	38

表目次

2.1 試料の諸元	17
2.2 試料のサイズ	17
3.1 試料 A、B、C、D の 30 K 以下のフィッティングに用いた ピンニングパラメータ	25
3.2 試料 A、B、C、D の 40 K 以上のフィッティングに用いた ピンニングパラメータ	25
3.3 Y-123 のフィッティングに用いたピンニングパラメータ . . .	26

図目次

1.1	Bi-2212 超伝導体の磁気相図。	3
1.2	磁化の緩和。	4
1.3	磁束バンドルの位置とエネルギーの関係。	5
1.4	エネルギー・バリヤー U と規格化電流密度 j 。	9
1.5	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。	12
1.6	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ 超伝導体の結晶構造。	13
1.7	c 軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化。	13
2.1	FZ 法で単結晶が生成される様子	18
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	20
3.1	$T/T_c = 0.25$ での各試料の臨界電流密度の磁界依存性	22
3.2	各試料における不可逆磁界の温度依存性	24
3.3	試料 A の実験値と理論値のフィッティング	27
3.4	試料 B の実験値と理論値のフィッティング	28
3.5	試料 C の実験値と理論値のフィッティング	29
3.6	試料 D の実験値と理論値のフィッティング	30
3.7	Y-123 の実験値と理論値のフィッティング	31
3.8	凝縮エネルギー密度の温度依存性	32
3.9	凝縮エネルギー密度と異方性パラメータの関係	34

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

1908 年、オランダの Kamerlingh-Onnes はヘリウムの液化に初めて成功し、1911 年には水銀が 4 K 付近の温度で電気抵抗がゼロになるという超伝導現象を発見した。それ以来、多くの科学者により超伝導は研究されマイスナー効果の発見、ロンドン理論、GL 理論、BCS 理論などの完成、そして 1986 年の酸化物高温超伝導体の発見と続いてきた。酸化物高温超伝導体では電気抵抗が 0 となる温度、すなわち臨界温度 T_c が液体窒素温度 (77.3 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 Bi 系、Y 系、Tl 系、Hg 系などがある。超伝導の魅力は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ことである。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。

また、酸化物超伝導体の中でも、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でき、結晶粒間の弱結合の問題が少ないとから、特に線材への応用が期待されている。しかし、まだ多くの問題を抱えている。それは、Bi 系超伝導体は超伝導体の中でも最も 2 次元的であるため、超伝導体に電流を流す場合に、電気抵抗ゼロで流せる電流密度である、臨界電流密度 J_c が高温、高磁界で小さい。そのため、臨界電流密度 J_c がゼロとなる磁界である不可逆磁界 B_i が Y 系超伝導体と比べると高温で非常に低い。 B_i を決める要因として超伝導体の次元性、ピンニングの強さが知られている。次元性は材料の結晶構造に起因するものであるが、キャリアドーピングにより高次元性の材料とすることで不可逆磁界 B_i の改善が可能である。ピンニングの面からは、ピンニングの力(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。この様に Bi 系超伝導体は次元性や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 凝縮エネルギー密度

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、電流を流した場合に生じる Lorentz 力による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、転位などである。これらのピンニングセンターは一般的に常伝導状態もしくは弱い超伝導状態である。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い、 B_c を熱力学的臨界磁界として、 $B_c^2/2\mu_0$ で与えられる。超伝導体内の量子化磁束の中心部(半径がおよそコヒーレンス長 ξ)はほぼ常伝導であり、その部分は周囲の超伝導部分に比べると自由エネルギーが凝縮エネルギー一分だけ高い。したがって、量子化磁束が常伝導状態にある場合と超伝導状態にある場合を比較すると、常伝導状態にある場合の方が超伝導体中の全体の自由エネルギーは低くなり、凝縮エネルギー一分の得をする。よって、量子化磁束が常伝導状態中から超伝導状態中へ移動しようと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。超伝導と常伝導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ほどピン力が大きいといえる。また、本研究でピンニングセンターとして働いているのは柱状欠陥であり、柱状欠陥内はほぼアモルファス状となっており常伝導状態にある。したがって、柱状欠陥も凝縮エネルギー相互作用によるピンであり、凝縮エネルギー密度が大きいほど強いピンニングセンターとして働く。

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) $F_p = J_c B$ を大きくすることが必要である。その為には、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

不可逆磁界とは臨界電流密度 J_c がゼロとなる磁界である。関係する磁気相図は図 1.1 に示してある。この図から分かるように、上部臨界磁界曲線 $B_{c2}(T)$ と、不可逆磁界曲線 $B_i(T)$ がある。ここで、vortex crystal とは量子化磁束が直線に三角格子を配列した 3 次元状態であり、vortex glass とは量子化磁束が長さ方向に乱れた 2 次元状態で、かつピンニングにより三角格子を乱して長距離秩序が失われた状態である。vortex liquid とは磁束線が熱的に揺動している状態であり、ピンニング効果は結果的に作用していない。しかし、vortex crystal、vortex glass のときはピンニング効果は有効に作用しており、ピンニング効果が作用するかしないかの境界である磁界 B_i が不可逆磁界である。また、磁界 - 温度平面におけるこの境界の線 $B_i(T)$ を不可逆曲線という。

金属超伝導体では、不可逆磁界は上部臨界磁界 $B_{c2}(T)$ に近いが、一方、今回研究に使用した酸化物超伝導体では、不可逆磁界 B_i は上部臨界磁界に比べてかなり低くなる。

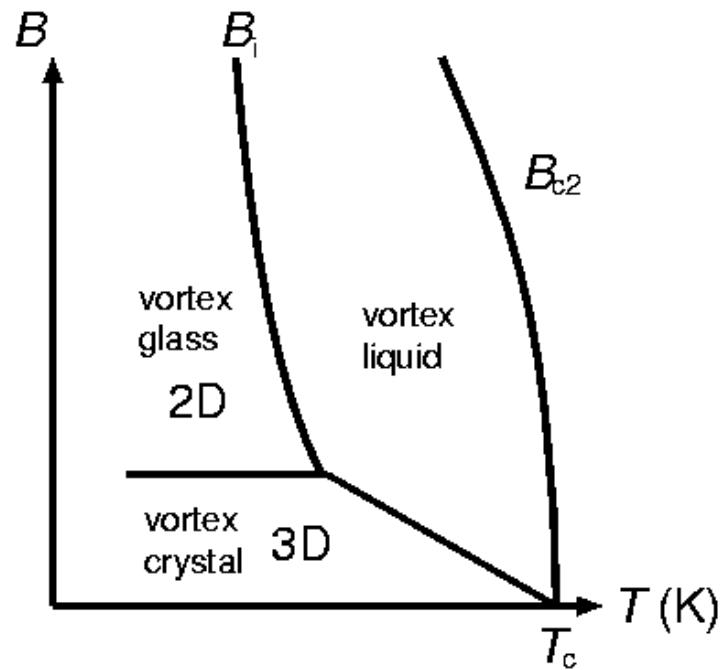


図 1.1 Bi-2212 超伝導体の磁気相図。

1.4 磁束クリープ

有限温度では、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ことがある。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、緩和の時間変化が図1.2に示されるように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、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い、こうした磁束線の運動を磁束クリープという。

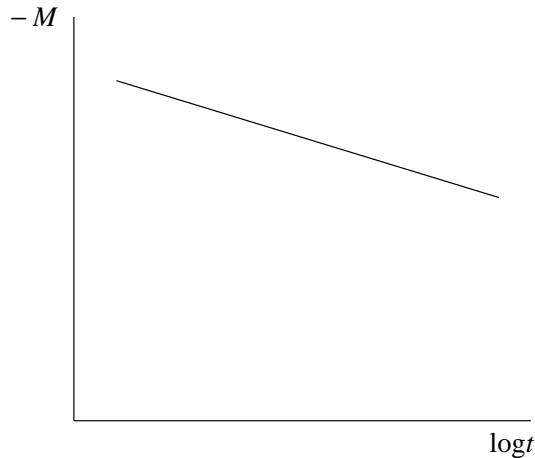


図 1.2 磁化の緩和。

1.4.1 磁束クリープによる電界

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1.3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

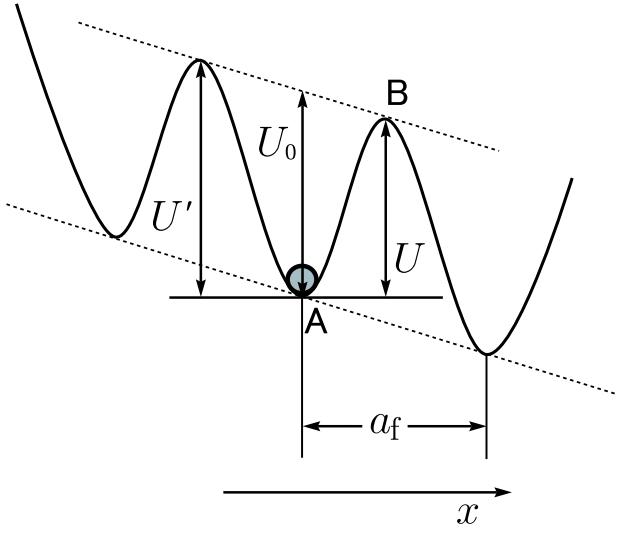


図 1.3 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係。

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・バリヤーを越え、Lorentz 力の方向に動き出す。磁束バンドルがこのエネルギー・バリヤーを越えて Lorentz 力方向に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。ここで k_B は Boltzmann 定数であり、図 1.3において U' は Lorentz 力と反対側のエネルギー・バリヤー、 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、後で示すよう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

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.1)$$

で表せる。ここで、磁束バンドルの中心位置を x とし、図 1.3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、

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

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。

1.4.2 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

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

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 、 δ 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 の分布を考慮にいれると全体の電界は

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

で与えられる。パラメータを与えることにより、 E - J 曲線を評価することが出来る。

1.4.3 見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*

見かけのピンポテンシャル・エネルギー U_0^* は真のピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 とは異なる。 (1.6) 式の U と j の関係を図 1.4 に示す。図 1.4 のように U_0^* は U_0 よりも小さい。したがって、磁化の緩和の実験から求められるピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 は実際の値より過小評価になっている。図 1.4 のように真のピンポテンシャルエネルギーは U_0 で与えられるが実際に $j = 0$ になるまでには多大な時間がかかるため磁化の緩和を $j = 0$ まで待つことができない。よって、現実に磁化の緩和測定が可能な範囲で測定した現実の電流密度を外挿に用いる。つまり、図 1.4 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^* を与える。

(1.19) 式は次のようにして導かれる。今、大きな超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2d$) に z 軸方向に磁界を加えた場合を考える。対称性より半分 ($0 \leq x \leq d$) のみを取り扱えばよい。増磁のとき電流は y 軸の正方向、クリープによる磁束バンドルの運動は x 軸の正方向である。平均の電流密度を J とすると、磁束密度は $B = \mu_0(H_e - Jx)$ で与えられ、超伝導体表面での電界は Maxwell 方程式より、その平均値 $\langle B \rangle$ を用いて

$$E = \frac{\partial d\langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 d^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.15)$$

となる。これを (1.1) 式の左辺に代入し、 U および U' を J の関数として与えれば、超伝導電流の時間的緩和を導くことが出来る。ここでは仮想的な臨界状態に近く超伝導電流の緩和が小さい場合を考えているので、 $U \ll U'$ あり、(1.1) 式の第 2 項は無視できる。電流密度 J が臨界電流密度 J_{c0} の時、理想的な臨界状態 $U = 0$ であると考えられることから、 $U = U_0^* - sJ$ より $s = U_0^*/J_{c0}$ とでき

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.16)$$

を得る。これにより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0 d^2} \exp \left[-\frac{U_0^*}{k_B T} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad (1.17)$$

となる。この方程式を $t = 0$ で、 $J = J_{c0}$ という初期条件のもとで解くと

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log \left(\frac{2B a_f \nu_0 U_0^* t}{\mu_0 d^2 k_B T J_{c0}} + 1 \right) \quad (1.18)$$

を得る。十分な時間の後には (1.18) 式の対数の中の 1 が無視できる。この対数緩和率が (1.19) 式で表される。電流密度 J の対数緩和率と U_0^* の間には

$$-\frac{d}{d \log t} \left(\frac{J}{J_{c0}} \right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.19)$$

のような関係があり、これより磁化の緩和から得られる見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^* が求まる。

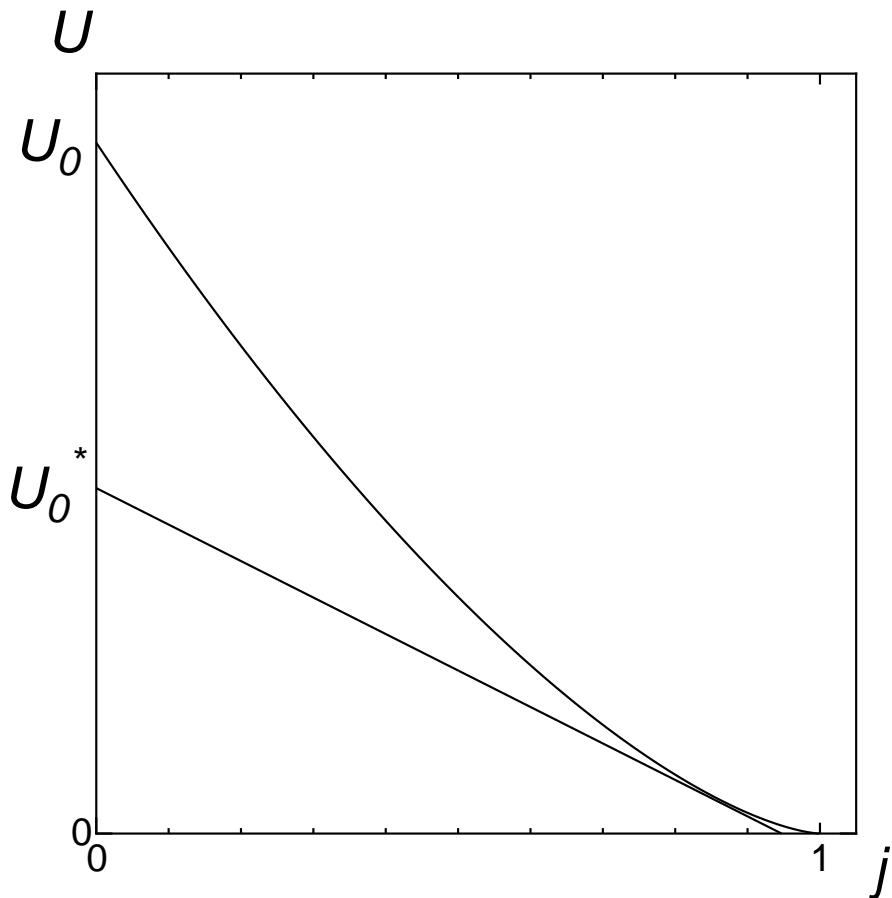


図 1.4 エネルギー・バリヤー U と規格化電流密度 j 。

また、Welch¹⁾ の理論結果によれば、washboard ポテンシャルの場合 U_0 と U_0^* の間には

$$U_0^* = 1.65(k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.20)$$

という関係がある。

1.4.4 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たりに平均化したピン・ポテンシャル \hat{U}_0 と磁束バンドルの体積 V を用いて

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

と表すことができる。ここで \hat{U}_0 は、Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

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

と表すことができる。また、相互作用距離 d_i は磁束線格子間距離 a_f と

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

の関係があることが経験的に知られている。ここでは ζ はピンの種類に依存する定数である。ここでは点状ピンを仮定するため $\zeta = 2\pi$ を用いる。また、 J_{c0} と α_L 、 d_i の間には、

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

の関係があり、これらの式より、

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

を得る。(1.25) 式から磁束バンドルの体積 V がピン・ポテンシャル U_0 を決定する上で非常に重要なことがわかる。

ここで磁束バンドルを図 1.5(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、

$$V = L R^2 \quad (1.26)$$

で表される。また、縦方向磁束バンドルサイズ L は

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

で与えられる。ここで C_{44} は曲げに対する磁束線の弾性定数で

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

である。一方、横方向磁束バンドルサイズ R は

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

で与えられる。 C_{66} は磁束線格子の剪断定数であり、磁束線格子の状態に大きく依存する。完全な3次元的な三角格子の場合は

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

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

$$R = g a_f \quad (1.31)$$

のように表す。ここで、 g^2 は磁束バンドル中の磁束線の数である。したがって、磁束バンドルの体積 V は (1.26) 式より、

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.32)$$

となる。(1.25) 式、(1.32) 式より g^2 が大きくなるとピン・ポテンシャル U_0 が大きくなることが分かり、

ピン・ポテンシャルは (1.25) 式、(1.26) 式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f L R^2 \quad (1.33)$$

となる。ここで (1.27) 式、(1.31) 式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.34)$$

となるが、ここで、 ϕ_0 を磁束量子とすると $a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}$ であり、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.35)$$

となる。ただし、 k_B は Boltzmann 定数である。

以上は超伝導体試料が十分大きい場合であるが、図 1.5(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

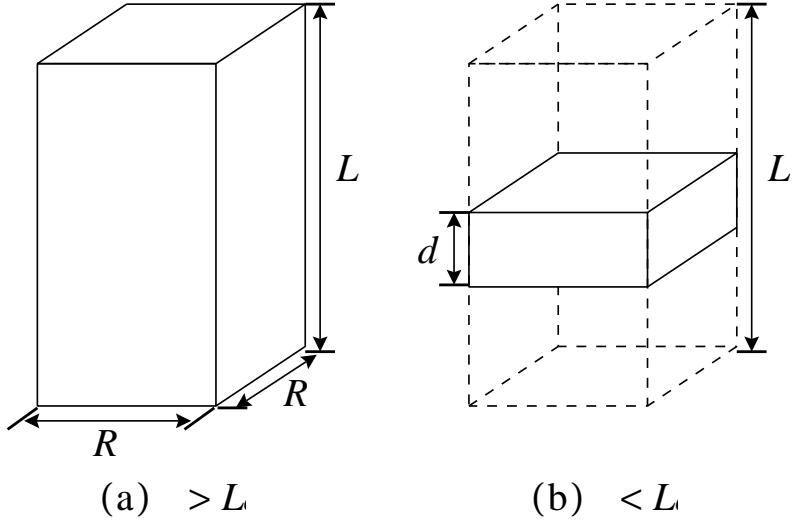


図 1.5 縦方向磁束バンドルサイズ L が超伝導体の厚さ d より小さい場合 (a) と大きい場合 (b) の磁束バンドルの模式図。

$$V = dR^2 \quad (1.36)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_B J_{c0}d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.37)$$

となる。

1.5 超伝導体の次元性

Bi 系超伝導体は図 1.6 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 は電気的に絶縁層であり、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。この絶縁層はブロック層ともよばれる。また、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、上部臨界磁界が大きな異方性をもち、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。次に図 1.7 に c 軸に

沿ったオーダーパラメーター $|\Psi|$ の大きさの変化を示す。超伝導体の次元性が2次元的になるほどブロック層の厚さ t は厚くなり、 $|\Psi|^2$ が3次元的な超伝導体に比べて小さくなる。 $|\Psi|^2$ は c 軸方向に平均したときの超伝導性を表すパラメータであり超伝導電子密度である。よって、 $|\Psi|^2 \propto B_c^2$ の関係から超伝導体の次元性が2次元的になるほど凝縮エネルギー密度は小さくなる。また、酸素アニールによりキャリアアドーピングをすると、絶縁層の超伝導性が増して異方性が小さくなり、超伝導体がより3次元的になる⁴⁾。

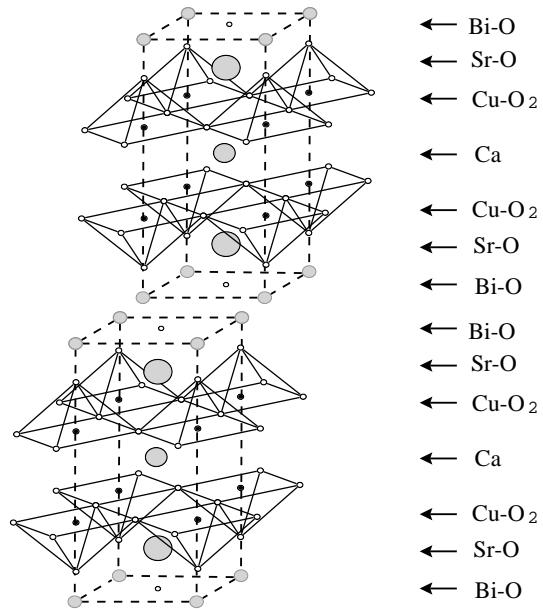


図 1.6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{O}_8$ 超伝導体の結晶構造。

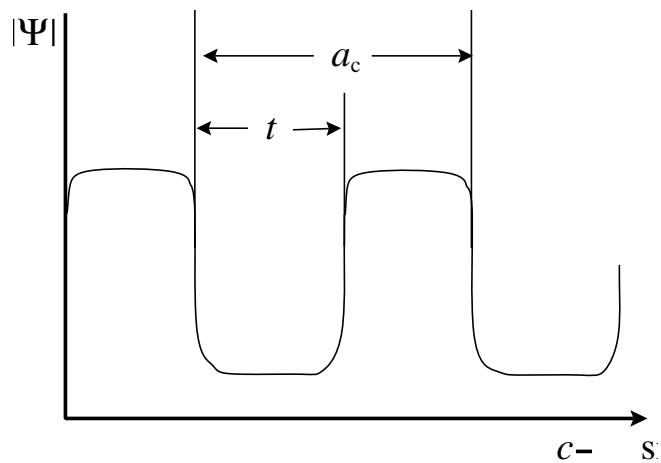


図 1.7 c 軸方向に沿った超伝導オーダーパラメーターの大きさの変化。

1.6 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

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

と表される。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、試料の広い表面の単位面積当たりのピンの数は B_ϕ/ϕ_0 と表せる。したがって、ピンを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

$$N'_p = \frac{\pi r^2 B B_\phi}{d\phi_0^2} \quad (1.39)$$

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

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

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

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

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

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

である。

1.7 本研究の目的

B-2212 は超伝導体の中でも次元性が非常に低く、このことから凝縮エネルギー密度は他の超伝導体に比べ非常に低いと考えられるが、次元性はキャリアドーピングを行うことにより改善できることが知られている。円柱状欠陥は一般的に凝縮エネルギー相互作用によるピンである。よって、このピン力は凝縮エネルギー密度により決定される。しかし凝縮エネルギー密度は直接測定することができず、今まで定量的に評価されたことがなかった。

そこで、本研究では I イオンを照射して円柱欠陥を導入した Bi-2212 単結晶試料の臨界電流密度 J_c を測定し、その実験結果、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る。また、試料は酸素アニールを行うことにより次元性を変えアンダードープ状態から超オーバードープ状態までの 4 つの試料を用意した。これらの試料の異方性パラメータ γ_a^2 は 8700~34000 の範囲をとっており、この範囲において凝縮エネルギー密度を評価し超伝導体の次元性との関係を検討する。

第 2 章 実験

2.1 試料

2.1.1 試料の諸元

本実験で用いた Bi-2212 単結晶試料は、東京大学の下山淳一助教授から提供されたもので、FZ 法により作製されたものである。照射は日本原子力研究所で行われた。

試料は、ドープの条件、つまり圧力と温度を変える事によって得られたドープ状態の違う 4 つの試料 A、B、C、D を用いた。このとき、試料は A、B、C、D の順にドープが進んでいる。ここで、異方性を表す目安として、 ab 面に平行なコヒーレンス長 ξ_a と c 軸に平行なコヒーレンス長 ξ_c の比である異方性パラメータを $\gamma_a = \xi_a / \xi_c$ として表す。異方性パラメータとは、超伝導体の次元性を表すもので、異方性パラメータが小さいほど超伝導体は 3 次元的である。これらの試料の異方性パラメータ γ_a^2 は 8700~34000 の範囲であり、試料は A、B、C、D の順に 3 次元的な超伝導体となっている。また、各試料の c 軸に平行に I イオンを 200MeV で照射した。照射によって生じた円柱状欠陥の半径は 3 nm であり、欠陥の長さは試料を貫通しているので、試料の厚さと同じである。4 つの試料の諸元およびサイズを表 2.1、表 2.2 に示す。なお、照射量はマッチング磁界 $B_\phi = 1 T$ である。

2.1.2 異方性パラメータ

異方性パラメータ γ_a^2 は、ピーク磁界 B_p を用い

$$\gamma_a^2 = \frac{\phi_0}{B_p s^2} \quad (2.1)$$

から評価した。このとき、 s は 超伝導層間距離であり、その値はおよそ 1.5 nm、 ϕ_0 は量子化磁束である。また、ピーク磁界 B_p とは、図 3.1 において

表 2.1 試料の諸元

試料	ドープ条件	T_c 照射前	T_c 照射後	γ_a^2 異方性パラメータ
A	~ 700°C 0.1MPa(air)	88.7 K	87.0 K	34800
B	500°C 0.1MPa(air)	90.3 K	88.9 K	21800
C	400°C 0.09MPa(O ₂)	87.0 K	84.6 K	16100
D	400°C 0.21MPa(O ₂)	78.8 K	78.4 K	8700

表 2.2 試料のサイズ

試料	サイズ
A	2.04 mm × 1.82 mm × 13μm
B	1.60 mm × 0.72 mm × 11μm
C	2.09 mm × 0.99 mm × 11μm
D	2.12 mm × 0.92 mm × 8μm

て照射前の試料の J_c が急激に増加しはじめる磁界のことを言う。Vinokur ら⁶⁾によると、層状超伝導体において磁束線間隔 a_f が層間結合長 $(\gamma_a s)^{1/2}$ 以下になれば磁束線は 2 次元状態に移行してピーク効果を生じるが、(2.1) 式はこの条件から得られた。求めた γ_a^2 を表 2.1 に示す。

2.1.3 FZ 法

FZ 法 (Floating Zone 法) は、図 2.1 に示されるように原料を上部から供給し、高い周波数の電磁波を多結晶と単結晶の間に形成した融液に吸収させることにより加熱融解する。そして、その融液の下方を冷却して単結晶を生成する方法である。るつぼと融液が接しないため、るつぼ材からの汚染がない非常に高純度な結晶が生成可能である。

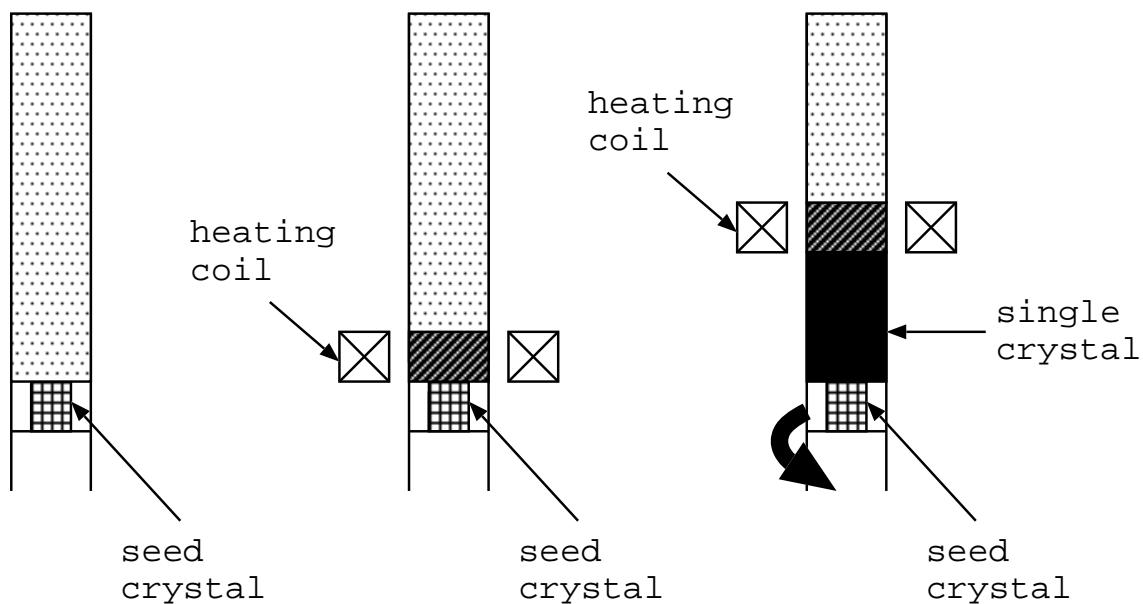


図 2.1 FZ 法で単結晶が生成される様子

2.2 実験方法

2.2.1 磁化測定

測定は SQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) を用いて、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。直流磁化測定法についてを以下に示す。

幅 a 、長さ b の平板状超伝導体 ($a > b$) に c 軸方向に外部から直流磁界を印加したときを考える。なお、電流分布には Bean モデルを仮定する。4 方向から試料へ磁束が侵入し、臨界電流密度が等方的ならば電流が流れる様子は図 2.2(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

$$m = \frac{J_c b^2}{6} (3a - b)d \quad (2.2)$$

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

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

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6a}{b(3a - b)} \Delta M \quad (2.4)$$

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。

$$\Delta M [\text{A/m}] = \Delta M [\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.5)$$

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。

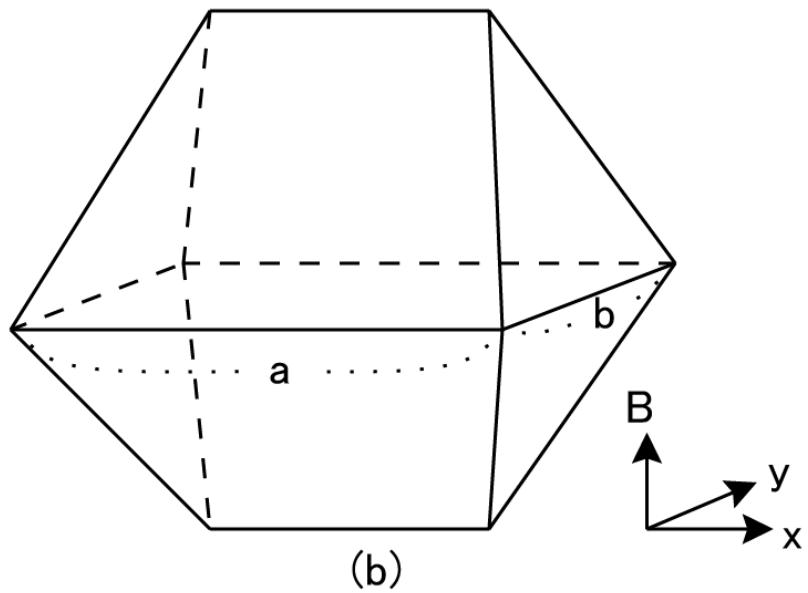
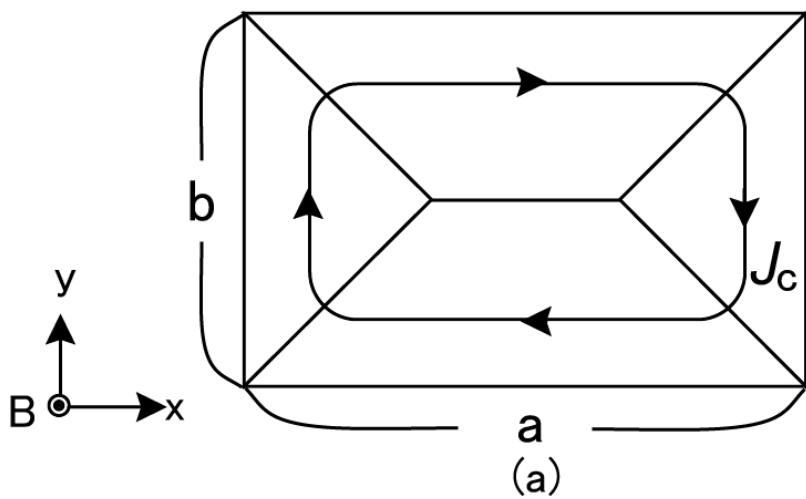


図 2.2 (a)4 方向からの磁束線の侵入した場合の電流の流れ方 (b)4 方向から磁束線が
侵入した場合の磁束分布

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 $T/T_c = 0.25$ の照射前、照射後の試料 A、B、C、D の $J_c - B$ 特性を図 3.1 に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の外部磁界 $B(T)$ 、縦軸は対数表示の臨界電流密度 $J_c (A/m^2)$ を表している。照射前の各試料にはピーク効果が観測された。これは磁束線の常伝導核が 3 次元状態から 2 次元状態へクロスオーバーが起きる事により生じるものである。また、ピーク磁界 B_p は A、B、C、D の順に大きくなっている。これは、酸素処理によりドーピングが進み、A、B、C、D の順に 3 次元的な超伝導体になるという予想に合った結果となっている。

照射後、マッチング磁界 $B_\phi = 1.0 \text{ T}$ の場合、各試料とも J_c は照射前の各試料と比べて数十倍増加しており、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が 3 次元状態から 2 次元状態へクロスオーバーが起きてても、磁束線が柱状欠陥に捕らわれたまま強制的に 3 次元状態のままになっているためである。これらの結果より、照射後の試料中でピンとして主に働いているのは円柱状欠陥であるという事が仮定できる。

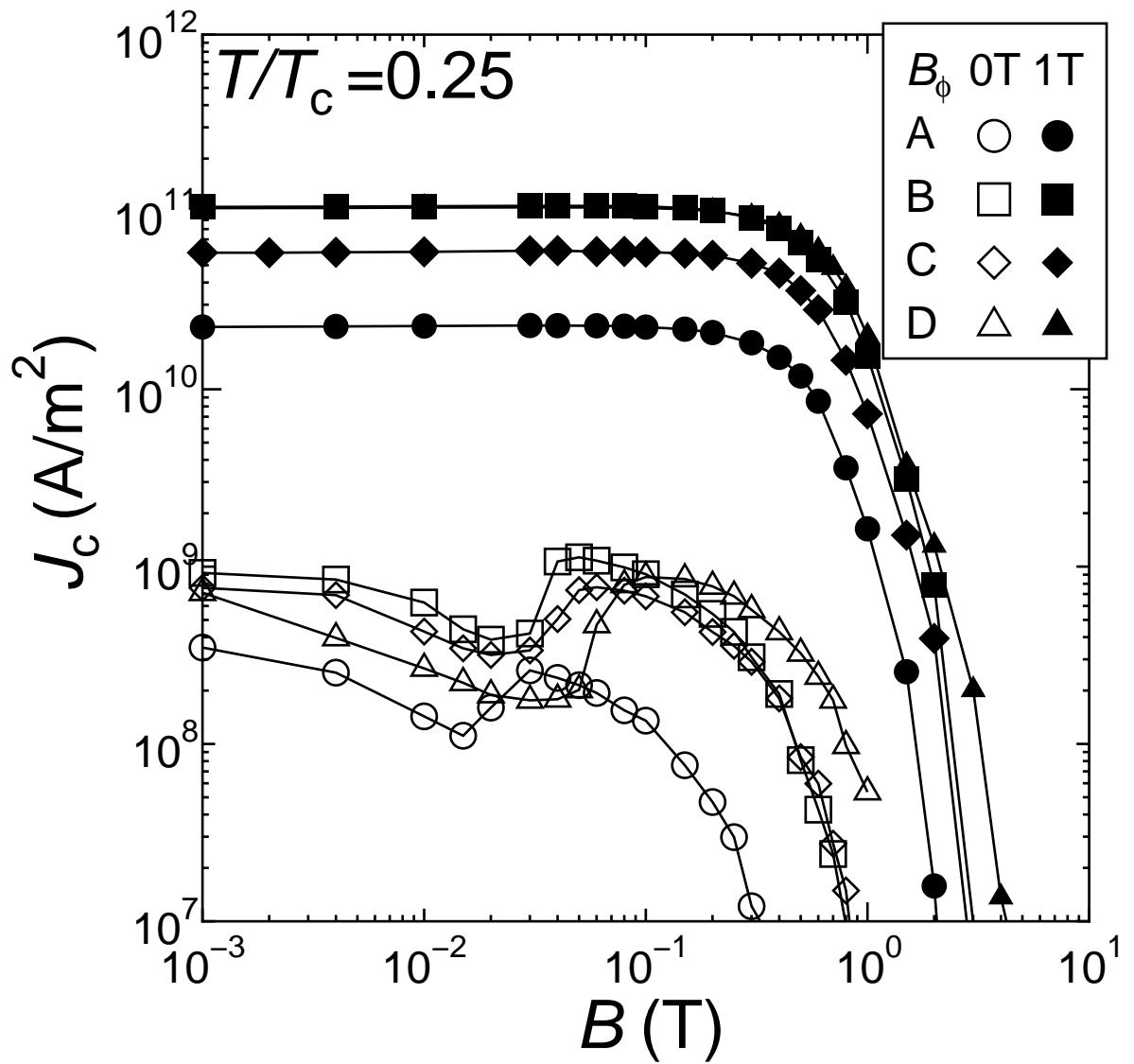


図 3.1 $T/T_c = 0.25$ での各試料の臨界電流密度の磁界依存性

3.1.2 臨界電流密度と異方性パラメータの関係

(2.1) 式より各試料の異方性パラメータ γ_a^2 を求めた。表 2.1 に示してあるように、試料 A、B、C、D の順に異方性パラメータ γ_a^2 は小さくなっている。図 3.1 のように異方性パラメータが小さくなるほど臨界電流密度 J_c は大きくなるという傾向が照射前、照射後ともにみられた。

3.1.3 不可逆磁界の温度依存性

不可逆磁界は各温度において、 J_c が $1.0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ になる磁界の値で決定した。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。各試料の照射前、照射後の不可逆磁界を図 3.2 に示す。ここで、グラフの横軸は規格化温度 T/T_c 、縦軸は不可逆磁界 $B_i(\text{T})$ を表している。

不可逆磁界は温度の増加とともに減少していく、照射前の試料は $T/T_c \simeq 0.3$ 近傍で急激に変化している。これは、磁束線の常伝導核が 3 次元状態から 2 次元状態へ転移しているからである。

照射後の試料は照射前より不可逆磁界は増加している。また、磁束線の常伝導核が 3 次元状態から 2 次元状態へ転移を起こしても柱状欠陥により強制的に擬 3 次元状態となり、3 次元状態を保存しているので、 $T/T_c \simeq 0.3$ 近傍での急激な変化はみられず、緩やかな変化となっていた。

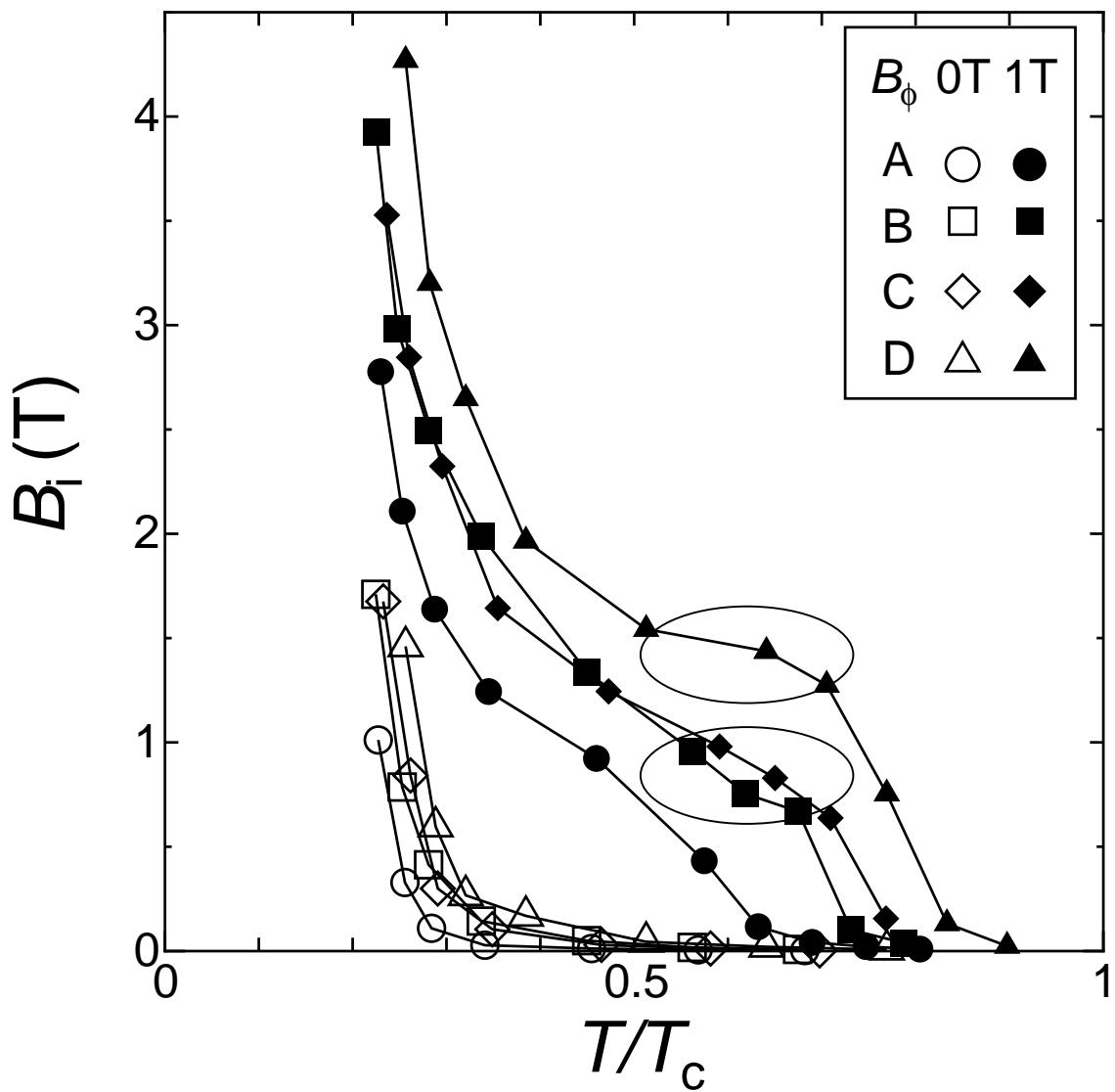


図 3.2 各試料における不可逆磁界の温度依存性

3.2 解析

3.2.1 磁束クリープ・フローモデルによる解析

仮想的な臨界電流密度のパラメーターの値を仮定して、節で述べた磁束クリープ・フローモデルを用い、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ることにより臨界電流密度 J_c を求めた。また、このとき電界基準 E_c を $2.0 \times 10^{-8} \text{ V/m}$ 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。なお3.1節で述べた磁束線の常電導核が3次元状態と擬3次元状態を境界に低温領域 $T \leq 30 \text{ K}$ と、高温領域 $T \geq 40 \text{ K}$ にわけてフィッティングした。参考のために Bi-2212 超伝導体に比べ3次元性の強い Y-123 もフィッティングを行った。また、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、表3.2、表3.3に示す。

表 3.1 試料 A、B、C、D の 30 K 以下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
A	1.0×10^{11}	4.6	0.1	0.01
B	1.0×10^{12}	7.5	0.09	0.01
C	6.0×10^{11}	5.6	0.01	0.01
D	1.3×10^{12}	6.5	0.1	0.01

表 3.2 試料 A、B、C、D の 40 K 以上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
A	4.0×10^{10}	6.1	0.01	0.06
B	9.3×10^{10}	6.3	0.01	0.01
C	3.3×10^{10}	4.9	0.01	0.01
D	1.32×10^{11}	4.5	0.03	0.01

表 3.3 Y-123 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
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 3.3~3.7 に示す。ここでグラフの横軸は対数表示の外部磁界 $B(T)$ 、縦軸は対数表示の臨界電流密度 $J_c(A/m^2)$ を表している。このとき、シンボルは各温度での実験値を表し、実線は理論値を表す。フィッティングの際、試料 A、B、C、D の 30 K、40 K で理論値と実験値は大きくずれているが、30 K より低温側と 40 K より高温側では理論値と合っている。したがって、磁束線の常電導核の 2 次元-3 次元の転移点近傍の 30 K、40 K の実験値と理論値のずれは問題ないとする。

3.2.2 凝縮エネルギー密度の温度依存性

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_{c0} 、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。各試料および Y-123 の凝縮エネルギー密度の温度依存性を図 3.8 に示す。ここで、グラフの横軸は規格化温度 T/T_c 、縦軸は対数表示の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0(J/m^3)$ を表している。試料 A、B、C、D、Y-123 の順に超伝凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ が大きくなっている。これは、超伝導体の次元性が 3 次元的になるほど凝縮エネルギー密度も大きくなっているということが言え、定性的に言われていたことが定量的に評価できた。

また高温度領域において、試料 A、B、C、D の方が Y-123 に比べ $B_c^2/2\mu_0$ の増加率が大きく、低温度領域では $T/T_c = 0.2$ において試料 A、B、C、D と Y-123 の $B_c^2/2\mu_0$ が一致した。これは低温になるにつれ Bi-2212 のブロック層の超伝導性が増すことが原因だと考えられる。なお、低温度領域で Bi-2212 の特異な温度依存性についてはまだ明確にされておらず、そのメカニズムを検討していく必要がある。

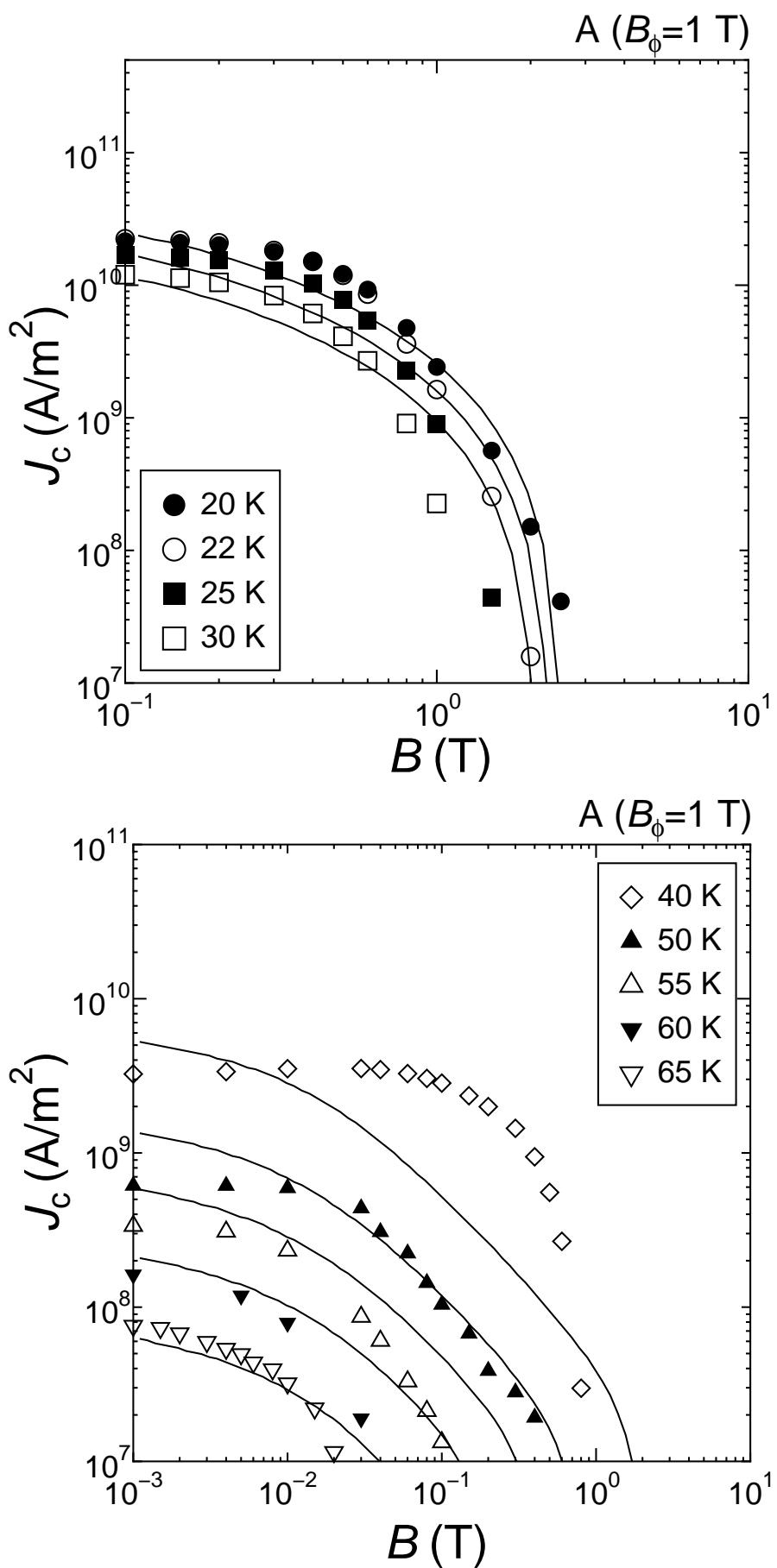


図 3.3 試料 A の実験値と理論値のフィッティング

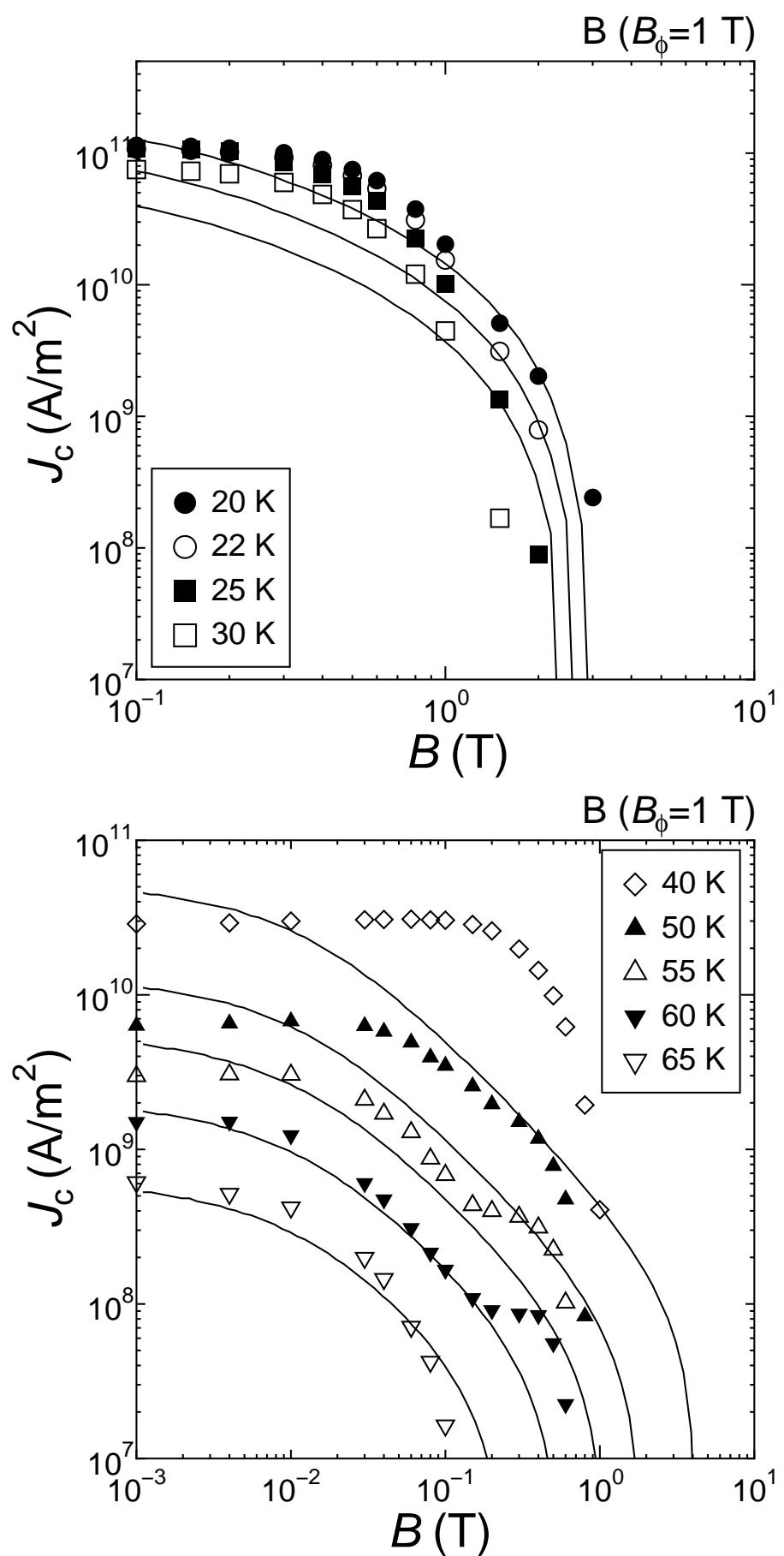


図 3.4 試料 B の実験値と理論値のフィッティング

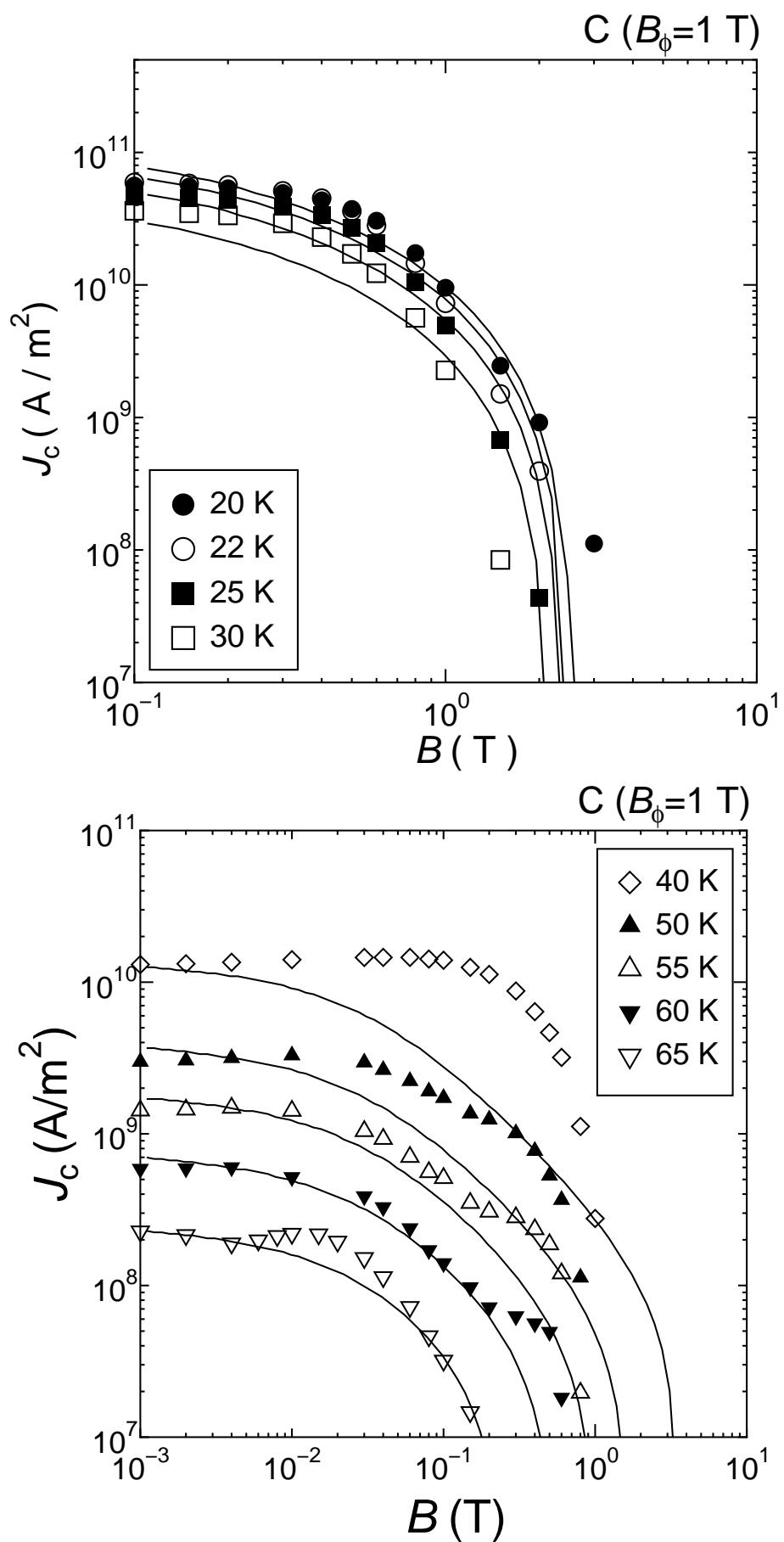


図 3.5 試料 C の実験値と理論値のフィッティング

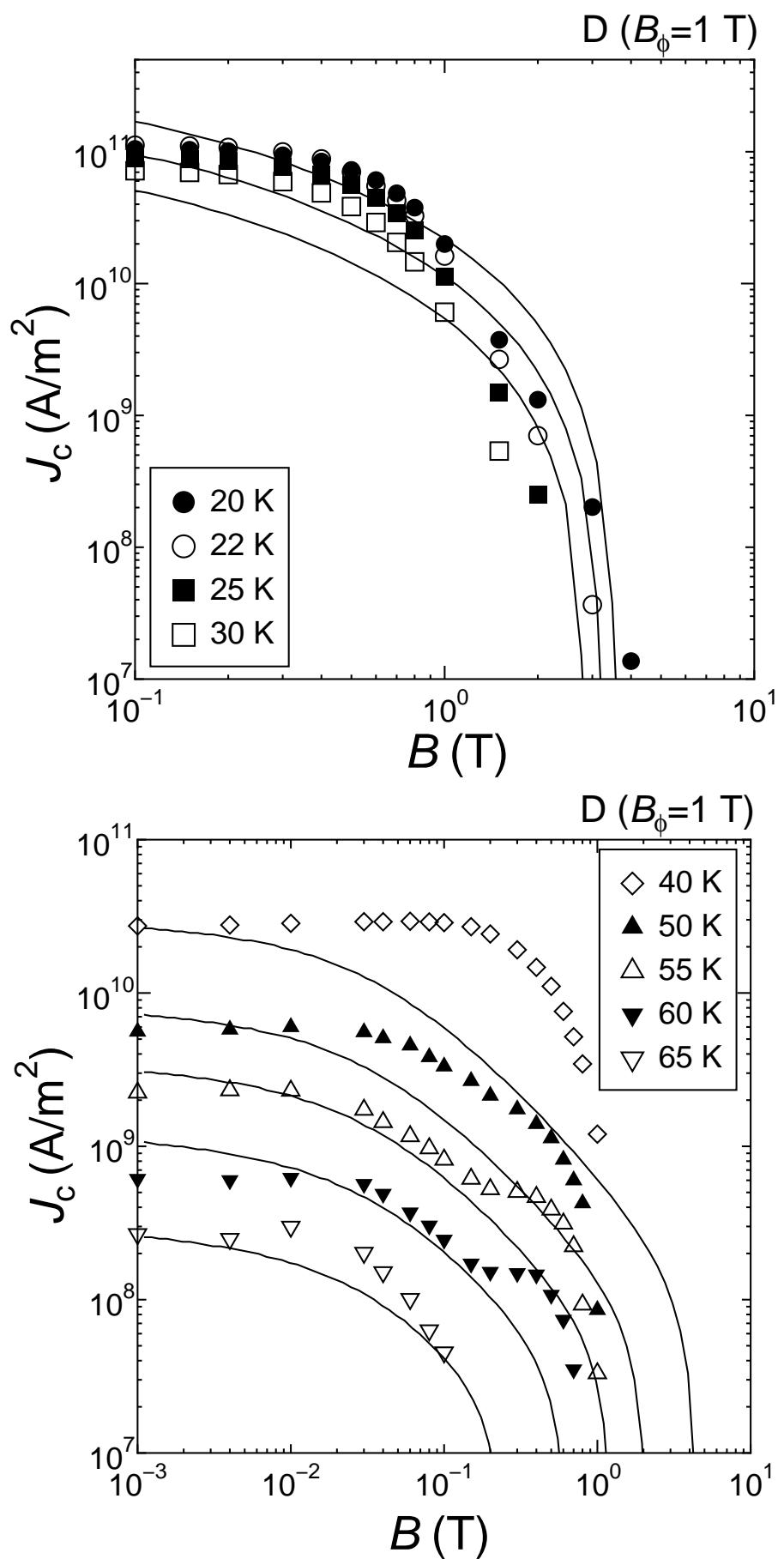


図 3.6 試料 D の実験値と理論値のフィッティング

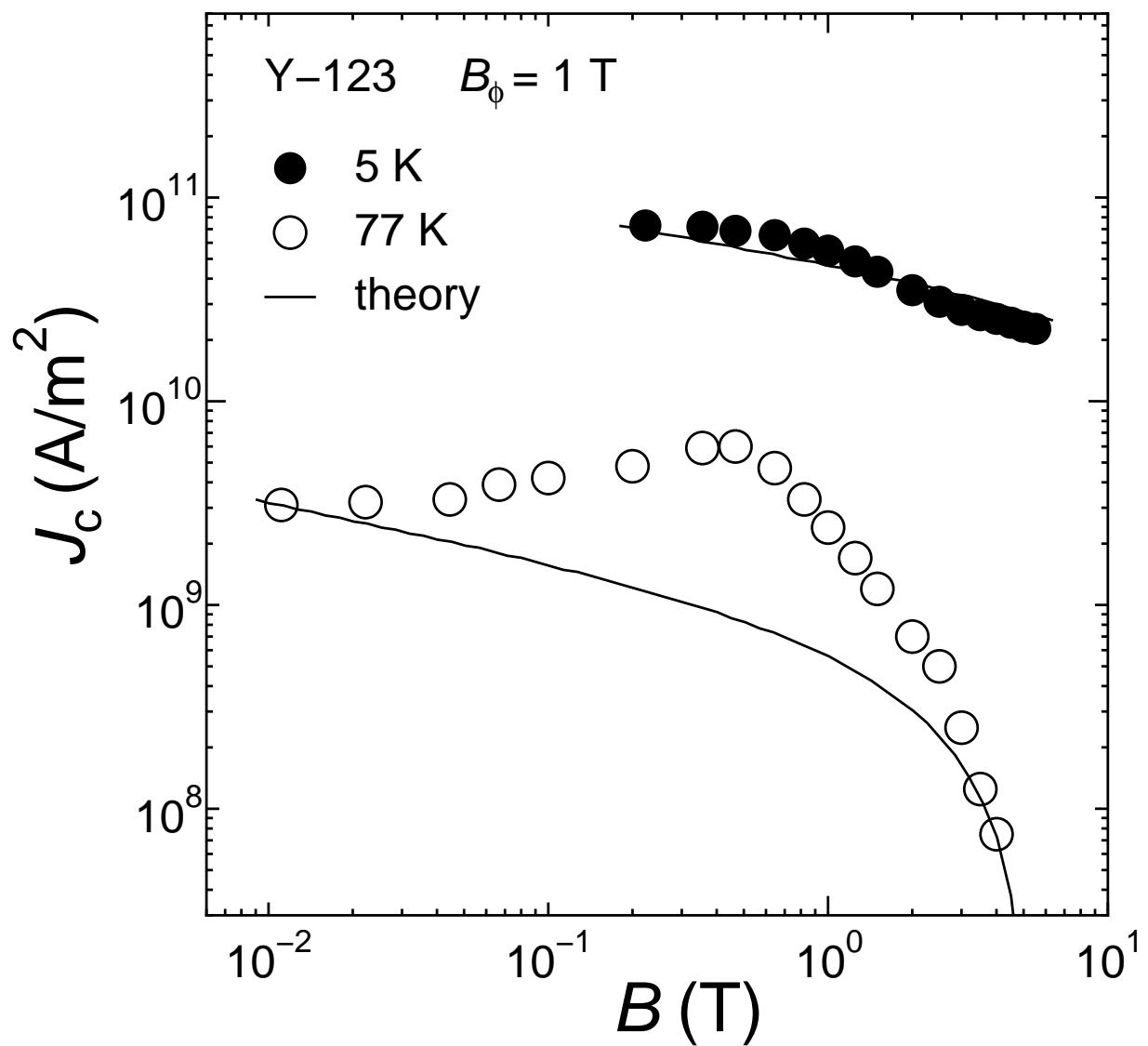


図 3.7 Y-123 の実験値と理論値のフィッティング

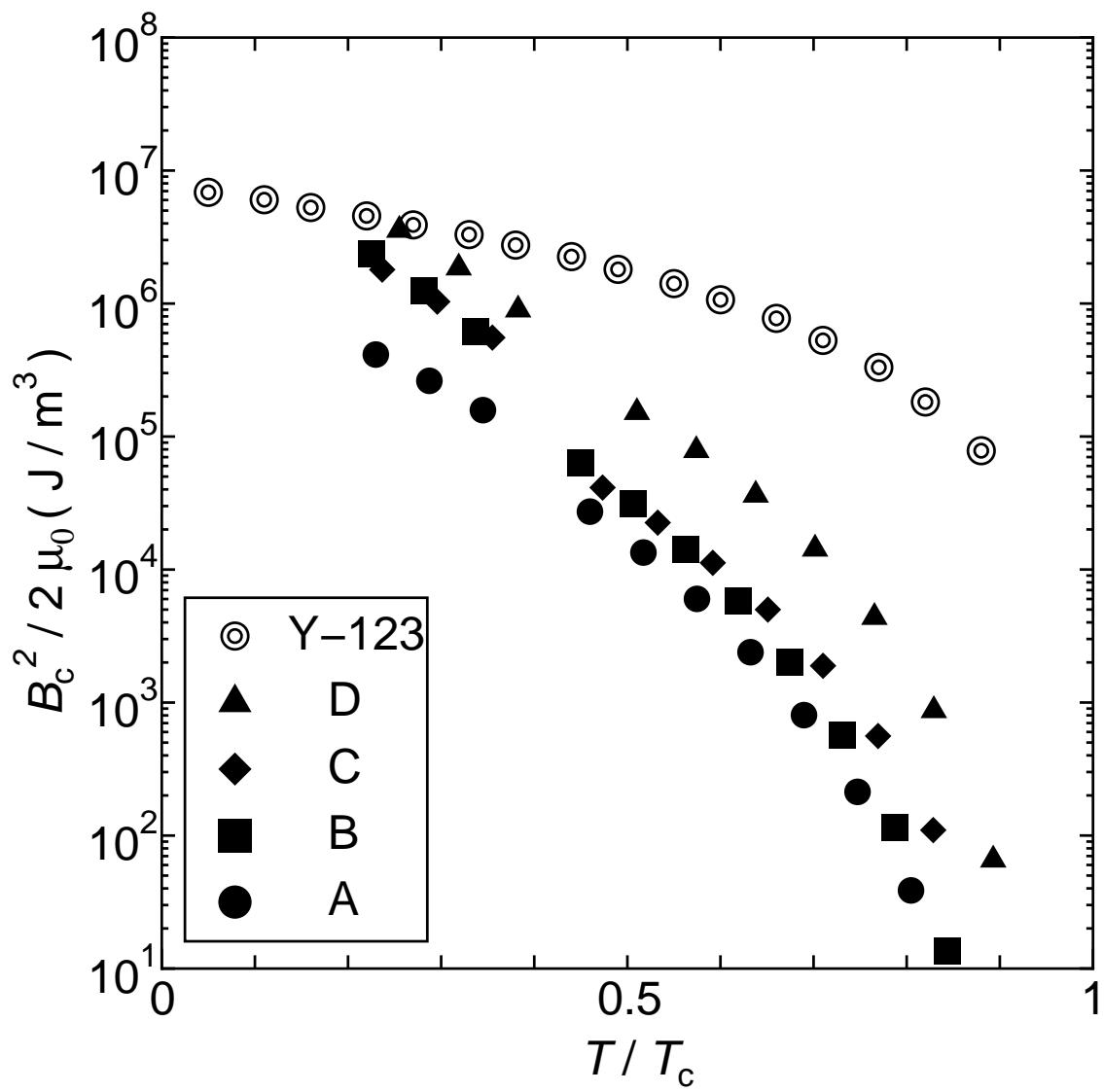


図 3.8 凝縮エネルギー密度の温度依存性

3.2.3 凝縮エネルギー密度の異方性パラメータ依存性

規格化温度 $T/T_c = 0.8$ での凝縮エネルギー密度と異方性パラメータの関係を図 3.9 に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の異方性パラメータ γ_a^2 、縦軸は対数表示の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0(\text{J}/\text{m}^3)$ を表している。異方性パラメータ γ_a^2 が小さくなるにつれて凝縮エネルギー密度は大きくなっている。3 次元的な超伝導体になるほど凝縮エネルギー密度が大きくなるという結果になった。

この解析結果より、 B_c は Y-123 が 0.75 T、試料 A、B、C、D はそれぞれ 10.4 mT、13.6 mT、24.2 mT、69.2 mT と見積もられた。ここで、 a - b 面内の磁界侵入長 λ_{ab} 、コヒーレンス長 ξ_{ab} の値と $B_c = B_{c2}/\sqrt{2}\kappa$ の式から B_c の典型的な値を計算する。 c 軸方向に磁界をかけているので、 $\kappa = \lambda_{ab}/\xi_{ab}$ となる。なお、 c 軸方向の上部臨界磁界は、 ξ_{ab} と

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (3.1)$$

の関係がある。また、 ξ_{ab} と λ_{ab} は

$$\xi_{ab} = \frac{\xi}{(m_{ab}^*/m^*)^{1/2}} \quad (3.2)$$

$$\lambda_{ab} = \left(\frac{m_{ab}^*}{m^*} \right)^{1/2} \lambda \quad (3.3)$$

となる。ここで ξ 、 λ および m^* は等価的な等方向超伝導体のコヒーレンス長、磁界侵入長および超伝導電子の質量であり、 m_{ab}^* は a - b 面内の超伝導電子の有効質量である。

Bi-2212 は 0 K において $\lambda_{ab} = 300$ nm、 $\xi_{ab} = 3.8$ nm、 $B_{c2}(0) = 22$ T という値をとり、 $T/T_c = 0.8$ において $B_c = 71$ mT と計算される。同様に Y-123 は 0 K において $\lambda_{ab} = 141$ nm、 $\xi_{ab} = 2.1$ nm、 $B_{c2}(0) = 72$ T という値から、 $T/T_c = 0.8$ において $B_c = 0.27$ T と計算される。この計算結果を解析結果と比べるとおよそ同じような値を取っている。このことから、この解析は妥当であったと言うことができる。

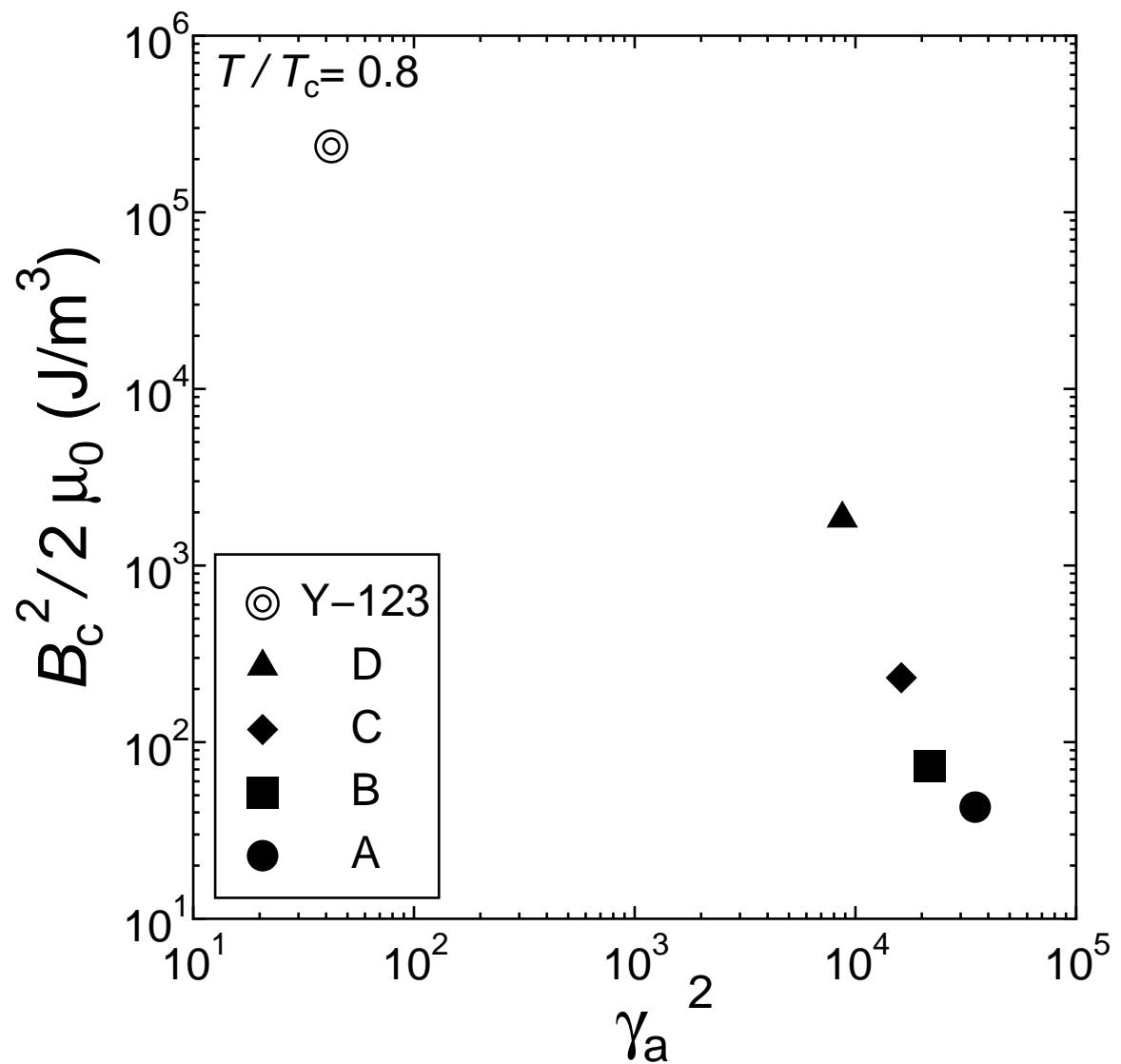


図 3.9 凝縮エネルギー密度と異方性パラメータの関係

第 4 章 結論と今後の課題

4.1 結論

ドープ状態を変えることで、超伝導体の次元性を変え、I イオン照射を行った Bi-2212 単結晶試料の凝縮エネルギー密度を求めた。また、比較のため Bi-2212 超伝導体より超伝導体の次元性が 3 次元的な 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。

- 全温度領域で、超伝導体の次元性が 3 次元的になるほど凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ が大きくなつた。
- 高温度領域において、Bi-2212 の凝縮エネルギー密度 $B_c^2/2\mu_0$ は Y-123 の凝縮エネルギー密度より小さい。しかし、温度が下がつたときの凝縮エネルギー密度の増加率は Bi-2212 の場合、Y-123 に比べ大きかつた。
- 低温度領域においても温度の減少による Bi-2212 の凝縮エネルギー密度の増加率は大きく、最も 3 次元的な試料 D の場合、 $T/T_c = 0.2$ で Y-123 の凝縮エネルギー密度と一致した。

こうした変化は温度が減少するにつれてブロック層の超伝導性が急速に強まること示していると考えられる。このことは低温度領域において Bi-2212 のピンニングが強くなり、クリープの影響を受けにくくなり、特性がよくなることを説明する結果となつた。

4.2 今後の課題

本研究の Y-123 の実験データは論文からの引用であったので、実際に試料を測定しデータを取得する必要がある。その際に、Y-123 の次元性が異なる試料を用いて、その凝縮エネルギー密度と異方性パラメータ γ_a^2 との関

係を明らかにする。また、Bi-2212の凝縮エネルギー密度の低温側での特異な温度依存性のメカニズムについて今後解明を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、木内勝助手に深く感謝致します。多くの助言や指導をして下さった岡村和憲さんに深く感謝致します。また、試料を提供して下さった九州工業大学の安田敬助教授、東京大学の下山淳一助教授に感謝致します。最後に本研究を行うにあたり、色々と支援を頂いた松下・小田部研究室の皆様に深く感謝致します。

参考文献

- 1) Welch DO:IEEE Trans.Magn .**27** (1991) 1133.
- 2) 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象(産業図書)
- 3) 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]
- 4) 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. までりあ,34 (12), 1368-1373 (1995)
- 5) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou: Physica C 357-360(2001)467-500
- 6) V. M. Vinokur, P. H. Kes and A. E. Koshelev, Physica C **168** (1990) 29–39.
- 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