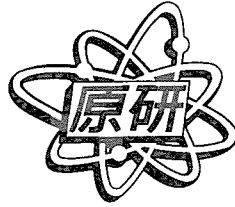


JAERI-Review
2000-003



JP0050826



第 11 回高温超伝導研究会報告

2000年3月

(編)北條喜一・岡安 悟・笹瀬雅人

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

第 1 1 回高温超伝導研究会報告

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部
(編) 北條 喜一・岡安 悟・笹瀬 雅人

(2000年2月4日受理)

この研究会は、1999年12月16日から17日、東海研究所で科学技術庁超伝導研究「マルチコアプロジェクトII」計画の一環として行われたもので、基礎理論および各種の実験結果さらに高エネルギーイオンを利用した超伝導特性改善に関連した研究発表を行うために計画されたものである。

The 11th Symposium of High Tc Superconductors

(Eds.) Kiichi HOJOU, Satoru OKAYASU and Masato SASASE

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 4, 2000)

This workshop was carried out on December 16 and 17, 1999, at JAERI, Tokai in a series of modification material by irradiation in " the multi-core project II of the high temperature superconducting material research" organized by Science and Technology Agency. The following is the abstract of presentations concerning basic theories, various experimental results and material improvement of the superconductivity by high energy ion irradiation.

Keywords: High Tc Superconductors, Modification of Material by Ion Irradiation, Basic Theory, Vortex, High Magnetic Fields

目 次

研究概要	1
付録	3
1. 超高压合成法による最近の新超伝導物質開発	3
無機材質研究所 室町英治	
2. サファイア基板上への高品質a軸配向EuBa ₂ Cu ₃ O ₇ 薄膜の成長	7
岩手大学 工学部 道上 修、若菜裕紀、橋本健男、伏見典善、菊池新司	
3. 重イオンスプレー照射したYBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜における臨界電流密度	11
日本原子力研究所 ^{A)} 、熊本大学 ^{B)} 、九州大学 ^{C)} 石川法人 ^{A)} 、末吉哲郎 ^{B)} 、岩瀬彰宏 ^{A)} 、知見康弘 ^{A)} 、藤吉孝則 ^{B)} 、宮原邦幸 ^{B)} 、 木須隆暢 ^{C)}	
4. 高温超伝導体におけるトンネル現象の最近の話題	13
強磁性接合系／量子流体接合系 名古屋大学大学院工学研究科 ^{A)} 、新潟大学大学院自然科学研究科 ^{B)} 電子技術総合研究所 ^{C)} 田仲由喜夫 ^{A)} 、吉田亘克 ^{A)} 、井上順一郎 ^{A)} 、平井隆司 ^{B)} 、草部浩一 ^{B)} 、柏谷聡 ^{C)}	
5. 高温超伝導体・超伝導位相の巨視的量子効果	23
日本原子力研究所 ^{A)} 、東北大学 金属材料研究所 ^{B)} 、 科学技術庁 金属材料技術研究所 ^{C)} 町田昌彦 ^{A)} 、小山富男 ^{B)} 、立木 昌 ^{C)}	
6. 高温超伝導体のジョセフソンプラズマとc軸フォノンの理論	24
東北大学 金属材料研究所 小山富男	
7. 高温超伝導磁束格子融解相転移における点欠陥の役割	26
科学技術庁 金属材料技術研究所 野々村禎彦、胡 曉	

8.	点欠陥を導入したBSCCOの磁束状態:コンピュータ・シミュレーション	30
	日立製作所 基礎研究所 ^{A)} 、科学技術庁 金属材料技術研究所 ^{B)} 菅野量子 ^{A)} 、小野木敏之 ^{A)} 、平田和人 ^{B)} 、立木 昌 ^{B)}	
9.	単結晶YNi ₂ B ₂ Cへの重イオン照射効果	33
	科学技術庁 金属材料技術研究所 ^{A)} 、東京大学 物性研究所 ^{B)} 、 東京工業大学理学部 ^{C)} 、エコールポリテクニーク ^{D)} 平田和人 ^{A)} 、竹屋浩幸 ^{A)} 、柴田明德 ^{B)} 、井澤公一 ^{B)} 、松田祐司 ^{B)} 、坂田英明 ^{C)} 、 西田信彦 ^{C)} 、Marcin Konczykowski ^{D)}	
10.	高エネルギー重イオン照射による酸化物高温超伝導体の欠陥構造	36
	日本原子力研究所 ^{A)} 、茨城大学 ^{B)} 笹瀬雅人 ^{A)} 、佐藤高広 ^{B)} 、岡安 悟 ^{A)} 、倉田博基 ^{A)} 、北條喜一 ^{A)}	
11.	RE-Ba-Cu-Oの放射線照射によるピン止め特性の向上	40
	超電導工学研究所 筑本知子、村上雅人	
12.	K ₃ C ₆₀ の雰囲気ガス効果	42
	千葉大学 工学部 石川弦吾、落合勇一	
13.	高温超伝導体ボルテックスの電子状態とダイナミクス	45
	東京大学大学院 総合文化 前田京剛	
14.	Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄ の超伝導異方性	47
	大阪府立大学工学部電子物理工学科 ^{A)} 、京都大学 化学研究所 ^{B)} 石田武和 ^{A)} 、山本成彰 ^{A)} 、奥田喜一 ^{A)} 、倉橋謙滋 ^{B)} 、山田和芳 ^{B)}	
15.	Sm-123バルク超伝導体の不可逆特性	51
	九州工業大学 情報工学部 ^{A)} 、九州大学大学院 ^{B)} 小田部荘司 ^{A)} 、松下照男 ^{A)B)}	
16.	高温超伝導の最近の進展	55
	筑波大学 物質工学系 門脇和男、菅原恵美子、和田知之、Do Phuc Hai、掛谷一弘	

17.	Sr ₂ RuO ₄ の超伝導とフェルミ面	60
	大阪大学大学院 理学部 ^{A)} 、日本原子力研究所 先端基礎研 ^{B)} 櫻待力生 ^{A)} 、吉田良行 ^{A)} 、向井厚史 ^{A)} 、大貫惇睦 ^{A)B)}	
18.	YBa ₂ Cu ₃ O _y の高磁場における渦糸相図	61
	東北大学 金属材料研究所 ^{A)} 、CREST ^{B)} 西寄照和 ^{A)B)} 、柴田憲治 ^{A)} 、小林典男 ^{A)B)}	
19.	高温超伝導体のNMR –スピンギャップと対称性を中心として	65
	日本原子力研究所 先端基礎研究センター 安岡弘志	
20.	Bi-2212/Ag線材の電圧 –電流特性	69
	科学技術庁 金属材料技術研究所 熊倉浩明	
21.	高速中性子照射及び照射後熱アニーリングによるBi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x} 単結晶の臨界 電流密度の向上	74
	東京大学 工学部 荻窪光慈、寺井隆幸、下山淳一	
22.	重イオン照射したBi-2223線材の磁化特性	78
	筑波大学物質工学系 ^{A)} 、日本原子力研究所 ^{B)} 、理化学研究所 ^{C)} 池田 博 ^{A)} 、吉崎亮造 ^{A)} 、黒田直志 ^{B)} 、岩瀬彰宏 ^{B)} 、神原 正 ^{C)}	
23.	低エネルギー軽イオン照射による点欠陥と超伝導特性の関係	80
	茨城大学 ^{A)} 、日本原子力研究所 ^{B)} 佐藤高広 ^{A)} 、笹瀬雅人 ^{B)} 、岡安 悟 ^{B)} 、北條喜一 ^{B)}	
24.	バルクQMG-YBCO試料のピン止め特性	82
	日本原子力研究所 ^{A)} 、日本アト・ハンステクノロジー ^{B)} 、東北大学 ^{C)} 、理研 ^{D)} 岡安 悟 ^{A)} 、数又幸夫 ^{B)} 、黒田直志 ^{C)} 、笹瀬雅人 ^{A)} 、岩瀬彰宏 ^{A)} 、神原 正 ^{D)}	

Contents

Introduction		1
Appendix		3
1. High-pressure Synthesis of High Tc Superconductors		3
E.Muromachi Nat. Inst. Res. Inorganic Mater		
2. Growth of High-quality a-axis Oriented $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films on R-plane Sapphires		7
O.Michikami et al. Iwate Univ		
3. Effect of Splayed Columnar Defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Film Irradiated with Heavy Ions		11
N.Ishikawa et al. JAERI		
4. Tunneling Effect in High-Tc Superconductors (ferromagnetic junction / Luttinger liquid junction)		13
Y.Tanaka et al. Nagoya Univ		
5. Macroscopic Quantum Effects of Superconducting Phase in High-Tc Superconductors		23
M.Machida et al. JAERI		
6. Theory for the Josephson Plasma and the C-axis Optical Phonons in High-Tc Superconductors		24
T.Koyama Tohoku Univ		
7. Role of Point Pins in Flux-line-lattice Melting Transition of High-Tc Superconductors		26
S.Nonomura et al. National Research Institute for Metals		
8. Vortex State of BSCCO with Random Point Defects : Computer Simulation		30
R.Sugano et al. Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd		
9. Effect of Heavy-Ion Irradiation on Single Crystalline $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$		33
K.Hirata et al. National Research Institute for Metals		

10.	Structure of Defects Induced by High-Energy Heavy Ion Irradiation in High-T _c Superconductor	36
	M.Sasase et al. JAREI	
11.	Improvement of Pinning Properties by Radiation in RE-Ba-Cu-O Superconductors	40
	N.Chikumoto et al. Superconductivity Research Laboratory, Division III	
12.	The Effect of Ambient Gas on K ₃ C ₆₀	42
	G.Ishikawa et al. Chiba Univ	
13.	Electronic States and Dynamics of Vortices in High-temperature Superconductors	45
	A.Maeda The University of Tokyo	
14.	Superconducting Anisotropy in Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	47
	T.Ishida et al. Osaka Prefecture University	
15.	Irreversible Characteristics of Bulk Sm-123 Superconductor	51
	S.Otabe et al. Kyushu Institute of Technology	
16.	Recent Progress of High-T _c Superconductor.....	55
	K.Kadowaki et al University of Tsukuba	
17.	Superconductivity and Fermi Surface Properties of Sr ₂ RuO ₄	60
	R.Settai et al. Osaka University	
18.	Vortex Phase Diagram of YBa ₂ Cu ₃ O _y in High Fields	61
	T.Nishizaki et al. Tohoku University	
19.	NMR Studies of High Temperature Superconductors ? Spin Gap and Symmetry	65
	H.Yasuoka JAERI	
20.	Electric Fields vs Current Characteristics of Bi-2212/Ag Tapes	69
	H.Kumakura National Research Institute for Metals	
21.	Enhancement in the Critical Current Density of Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x} Single Crystals ...	74
	K.Ogikubo et al. The University of Tokyo	

22. Vortex State of Heavy Ion Irradiated Bi-2223 Tapes	78
H.Ikeda et al. University of Tsukuba	
23. The Relationships between Point Defect and Superconducting Properties on Low Energy Light Ions Irradiation	80
T.Satou et al. Ibaraki University	
24. Pinning Properties of Bulk QMG-YBCO Samples	82
S.Okayasu et al. JAERI	

第 1 1 回 高温超伝導研究会

予稿集

平成 1 1 年 1 2 月 1 6 日 (木) ~ 1 2 月 1 7 日 (金)

日本原子力研究所 東海研究所

研究 1 棟 第 5 会議室

This is a blank page.

研究概要

第2期プロジェクトにおけるコアの再編の結果、原研は、基礎・支援ブロック内材料化基礎コアの中の照射改質ユニット（固体物理研究室）と解析・評価ブロック内構造解析コアの内、局所構造解析及びバルク構造解析ユニット（中性子散乱研究室：（現）先端基礎研究センター、極低温中性子散乱研究グループ）の2ブロックに分かれて担当する事になった。平成9年度6月25日に超伝導材料研究マルチコアプロジェクト推進委員会において中間評価が行われた。

当研究グループに対しては、1) 重イオン照射による磁束挙動等において優れた成果が出ているが、研究成果の外部への発信をもっと積極的に行うように、2) 照射効果の研究を学問的な意義としてとらえるのか、それとも実用化プロセスとしてとらえるのかの判断が必要である、との評価であった。

原研及び協力、共同研究における放射線照射効果の成果

(1) 酸化物高温超伝導体の照射効果

c軸配向した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜を原研東海のタンデム加速器を用いて、200MeV の Au イオンを約 80K において照射した。ここで、c軸方向から $+15^\circ$ 、 -15° ずれた方向からそれぞれ照射することで、いわゆるスプレー配置の柱状欠陥を生成した。磁場下の電流電圧特性のその場測定を行い、83K での臨界電流密度 J_c の磁場角度依存性が照射によってどう変化するかを調べた。その結果、スプレー配置にすること自体に J_c を増加させる効果があり、その効果が現れる磁場角度領域が存在することを明らかにした。

c軸配向した $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜にあらゆる重イオン（イオン種は Cl, Ni, Br, Kr, I, Xe, Ta, Au, エネルギー範囲は 90MeV-3.8GeV）を照射し、常伝導抵抗、 T_c の照射量依存性をそれぞれの照射について測定した。常伝導抵抗—照射量曲線より、生成された柱状欠陥の直径、柱状欠陥内の電気抵抗を見積もることが出来た。その結果、電子励起による欠陥生成の効果（電気抵抗変化率、 T_c 変化率、柱状欠陥の直径、柱状欠陥内の電気抵抗）を支配している物理的パラメータとして電子的阻止能よりむしろ電離断面積が適当であることを実験的に明らかにした。

2) 高エネルギー重イオン照射による酸化物高温超伝導体の欠陥構造

酸化物高温超伝導体中に形成される円柱状欠陥の形成機構を明らかにするために、照射イオンのエネルギー付与量 ($-dE/dx$) と円柱状欠陥の大きさとの関係を調べ、理論的な考察を Time Dependent Line Source モデルにより行った。

我々は照射エネルギーの増加とともに、円柱状欠陥の直径が 8.4 nm ~ 16 nm に変化することを見いだした。また、この TEM 観察の結果と TRIM コードを用いた電子励起によるエネルギー損失量の計算値をもとに、Time Dependent Line Source モデルにより円柱状欠陥生成に必要なエネルギー付与量 (=電子励起によるエネルギー損失量 : $-dE/dX$) を計算した。その結果、イオン照射により付与されたエネルギーのおよそ 1/3 が円柱状欠陥生成に寄与していることが明らかとなった。

(2) 酸化物高温超伝導体単結晶の作製

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を作製し、包晶反応による良質単結晶を育成するための技術を確立し、この単結晶試料を、多くの研究者に提供し、超伝導に基礎的データ取得に貢献している。

(3) マルチコアデータベース構築への協力

① 高温超伝導動向調査費 ((社) 未踏科学技術協会)

前年度に引き続き高温超伝導発現機構に関する最新の理論展開及び超伝導体における磁束の挙動に関する実験及び理論の進展状況を調査するとともに、磁束と照射欠陥の相互作用及び酸化物系セラミックスの照射損傷に関する調査報告を行った。

② 高温超伝導体の応用に関する調査費 ((社) 未踏科学技術協会)

高温超伝導線材及び高温超伝導バルク材に関する実験及び応用の進展状況を調査する。特に、酸化物セラミックスの照射効果や諸特性に関する調査研究を行った。

最後に、平成11年12月16日、17日に行われた「第11回高温超伝導研究会」で発表された研究テーマ名とその発表概要を付記に示した。

1.

講演題目： 超高压合成法による最近の新超伝導物質開発

英文題目： High-pressure synthesis of high Tc superconductors

講演者： 室町英治 無機材質研究所
(Eiji TAKAYAMA-MUROMACHI, NIRIM)

e-mail アドレス：muromac@nirim.go.jp

講演要旨：

10年以上に亘って世界中で繰り広げられてきた、新しい超伝導体の探索研究は、我々の物質に関する想像力が如何に貧困であるかを示しているように思える。少なくとも筆者は、例えば炭素や水銀などの元素が高温超伝導体特有の層状構造を構成できるとは、その報告を目にするまで思いもよらなかった。このことはしかし、我々の想像を越えた物質がまだ数多く存在していることを意味し、物質探索の未来が明るいことを暗示しているとも言える。

高温超伝導研究の初期においては常圧下における単純な固相反応が最も重要な合成手法であった。多くの高温超伝導体が、この平凡な手法で合成できたことは幸運であった。これなくして、現在見るような多様な超伝導体群を短期間で手にすることはできなかったであろう。しかし、1993年の水銀系超伝導体の発見を境に常圧下における探索の限界が見えてきたこともまた事実である。近年、注目を集めた新しい超伝導相のほとんどは高压下における安定相である。探索のための手法は、常圧法から高压法へと確実にシフトしているように見える。講演では、最近のこの分野における進展を概観する。

物質の構成原子は原子毎に異なった圧縮率を持っており、圧力を制御することで原子の相対サイズを変えることが可能になる。さらに、高压力の印加は融点の上昇をもたらすため、合成温度の上限が格段に広がる。最近の研究結果はこうした圧力の持つ特徴が高温超伝導体の層状構造を安定化する上で極めて有効であることをはっきりと示している。表1は主要な高压安定超伝導体系列とその T_c をまとめたものである。常圧下では $n \geq 3$ のメンバーを含む系列は4種類だけであったのに対して、高压下では20を越える系列で $n \geq 3$ の高次相が出現し、その多くで $T_c > 100\text{K}$ が実現していることがわかる。

(1) M-12(n-1)n系列

常圧下における安定系Ti-12(n-1)n-BaはAO-MO-AO型電荷浴の代表例であるが、同じく常圧安定系列Hg-12(n-1)n-Baも、“HgO”面の酸素席がほとんど空で HgO_8 と標記する必要がある点を考慮すれば同じ範疇と考えることができる。一方高压下では、表1から分かるようにM=B、Al、GaのようにTi、Hgと比べるとはるかに小さなイオン半径を持つ元素がAO-MO-AOのM席を占めることができるようになる。

図1はM=Ti、Hg、B、Al、Ga系列について、正方格子のa軸長をnに対してプロットしたものである。また、nが無限大の時取るべき値として無限層構造の CaCuO_2 の値を重ねてある。M=Ti、Hgの場合a軸長はほぼnに無関係で、 CaCuO_2 に近い値を取るのに対して、M=B、Al、Gaの場合は、かなり小さいa軸長がnの増大に伴って CaCuO_2 の値に漸近していく傾向が見て取れる。このことから、後者の系では電荷浴と CuO_2 面の間の面内サイズミスマッチが大きく、電荷浴は面内サイズを縮める方向に、 CuO_2 面は逆に拡大する方向に作用し、この歪みが構造の不安低要因となっているものと想定できる。高压力環境でこれらの系列が安定化する理由は、 CuO_2 面が電荷浴より大きな圧縮率を持ち、サイズミスマッチが解消されるためと考えて良さそうである。

(2) $(M_1, M_2)-12(n-1)n$ 系列

AO-MO-AO 型電荷浴を考えたとき、M 席は必ずしも 1 種類の金属で占められるとは限らない。表 1 を見るとむしろ 2 種類 (もしくはそれ以上) の元素で占められている $(M_1, M_2)-12(n-1)n$ 型の数の方が多い。ここで問題とする混合原子系は、2 種類 (以上) の元素の存在が、相の生成もしくは超伝導の発現にとって本質的な意味を持つ場合である。M₁ として最も頻繁に現れるのは Cu である。M₂ としては C、S、P のような非金属から、Ge、Cr、V のような典型、遷移金属まで広い範囲の元素がカバーされる。

M₂ として非金属元素を含む $(Cu, M_2)-12(n-1)n$ 系列の場合、電荷浴内で Cu と M₂ は規則的に配列することがほとんどである。単純な正方格子を取ったときその a 軸方向に、Cu-M₂-Cu-M₂-... と交互に並び、 $a_s=2a$ の超構造ができる配列が最も一般的で、 $(Cu, C)-12(n-1)n$ -Ba, $(Cu, S)-12(n-1)n$ -Sr, $(Cu, P)-12(n-1)n$ -Sr 系列の相において n によらず出現する (n=3 の例を図 2 に示す)。

M₂ として Ge、Cr、V を含む $(Cu, M_2)-12(n-1)n$ -Sr 系列の発見も最近の高圧合成研究の成果としてあげられる。これらの金属元素の場合、Cu と M₂ はランダムに配列し、単純な正方格子を取ることがほとんどである。M₂=Cr の $(Cu, Cr)-12(n-1)n$ -Sr 系は n=1~9 という極めて広い範囲の相についてかなり良質の試料が合成可能である。図 3 はこの一連の物質群の T_c と正方格子の a 軸長を n の関数としてプロットしたものである。T_c は n=1 のゼロから n=3 の最高値 103K を経由して n≥8 で再びゼロになる。このことは、n の増大に伴って、系がキャリアーのオーバードープ領域からアンダードープ領域へと変化していくことを強く示唆している。元素分析から M 席として $(Cu_{0.5}Cr_{0.5})$ に近い組成が得られているが、Cr は 6+ である可能性が強く、形式電荷 2+ の SrO- $(Cu_{0.5}Cr_{0.5})$ -SrO ブロックはホールを生成することができない。ホール導入のメカニズムとして、過剰酸素、M 席における Cu の欠損等が提案されている。図 3 に示されるように、a 軸長と T_c の間には見かけ上明瞭な相関が認められる。しかし、a 軸長には過剰酸素や Cu 欠損を含む複雑な要因が関係しており、この詳細は今後の展開を待たなければならない。

最近、Cr 系と非常に良く似た系列、 $(Cu, V)-12(n-1)n$ -Sr が高圧下で発見されている。現在までに n=3~7 までのメンバーがほぼ単離されており、最高 T_c は n=4 の 107 K である。M 席は Cu と V でほぼ半々に占められており、V を 5+ とすると、少量のホールが生成される勘定になるが、それに加えて過剰酸素の存在も考慮しなくてはならないと考えられる。

Cr、V の両系列は、臨界電流密度 (J_c) に関しても、注目すべき特性を与える。磁気測定に基づく粒内 J_c の測定結果によると、両系ともに 1T 程度の磁場印加下で、YBa₂Cu₃O₇ と同等以上の高い J_c を示しており、不可逆磁場に関しても YBa₂Cu₃O₇ には劣るものの、Bi 系、Tl 系、Hg 系等とは比較にならない良好な特性が得られている。これらの事実は、M 席の一部を Cu が占めることで、電子構造の異方性が小さくなったためとして理解でき、J_c 特性の向上にとって、M 席への Cu の導入が非常に有効であることを示している。

(3) $O2(n-1)nX-A$ 系列

(M_1, M_2) 型の混合原子系とともに、ハロゲン X を含む高圧安定系列の開発も最近の重要な進展として数えることができる。La₂CuO₄ (0201-La) は形式電荷が 2+ である電荷浴 LaO-LaO を持つが、アルカリ土類元素とハロゲン X から成る AX-AX 型電荷浴は同じく 2+ の形式電荷を有することから LaO-LaO と類似の物質を構成できると考えられる。実際、20 年以上前から La₂CuO₄ と同型の Sr₂CuO₂Cl₂ (0201Cl-Sr) や Ca₂CuO₂Cl₂ (0201Cl-Ca) の存在は知られていた。しかし、常圧下ではこれらの物質へのホールの導入は困難で超伝導の実現にまでは至らなかった。

ハロゲンを主成分として含む初めての超伝導相、Sr₂CuO₂F_{2+δ} は Sr₂CuO₃ をフッ素ガス中で処理することで得られた。0201F-Sr で表せるこの物質では、ホールは SrF-SrF ブロックに挿入された過剰の F 原子によって生成する。一方、高圧下では高次の系列 $O2(n-1)nF$ -Sr (n=2~5) が合成できることが明らかになっている (図 2 に n=2 の構造を示す)。特に n=2,3 の相では、図 4 に示す

ように非常に高い T_c と大きな超伝導体積分率が観測されている。Clを含む系ではそのイオン半径が大きいため、F系と同様な機構によるホール生成は困難である。しかし、超高压法の適用によりアルカリ金属による置換が可能となり、例えば $(Ca,Na)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}Cl_2$ ($n=1,2$) のような超伝導相の実現へと結びついた。

表1 代表的な高压安定超伝導体系列の T_c (単位はK) .

超伝導体系列	n					
	1	2	3	4	5	6
(Cu,C)-12(n-1)n-Ba			120	117		
(Cu,C)-12(n-1)n-Sr		92			70	
(Cu,C)-23(n-1)n-Ba			91	113	90	
(Cu,S)-12(n-1)n-Sr			100 ~ 60 (n=3 ~ 7)			
(Cu,P)-12(n-1)n-Sr-(Ca,Y)			112 ~ 80 (n=3 ~ 6)			
(Cu,Ge)-12(n-1)n-Sr-(Ca,Y)			90	89		78
(Cu,Cr)-12(n-1)n-Sr	0	81	103	71	65	32
(Cu,V)-12(n-1)n-Sr			98	107	75	73
(Cu,N,C)-12(n-1)n-Sr			90	113	65	52
(B,C)-12(n-1)n-Sr	50	105	115			
(B,C)-12(n-1)n-Ba			120			
B-12(n-1)n-Sr				75	110	85 71
Al-12(n-1)n-Sr			78	110	83	
Ga-12(n-1)n-Sr		0	70	107		
C-12(n-1)n-Ca		47				
Pb-12(n-1)n-Sr		≈70	122			
Hg-12(n-1)n-Ba	92*	126*	135*	126*	112	106
Hg-22(n-1)n-Ba-(Ca,Y)		45				
(Hg,Tl)-22(n-1)n-Ba		100*	120	115	92	
O2(n-1)n-Sr		0	70	109	83	
O2(n-1)nF-Sr		46*	99	111	≈40	≈40
O2(n-1)nCl-Sr		80	≈46			

* 常圧下でも合成可能

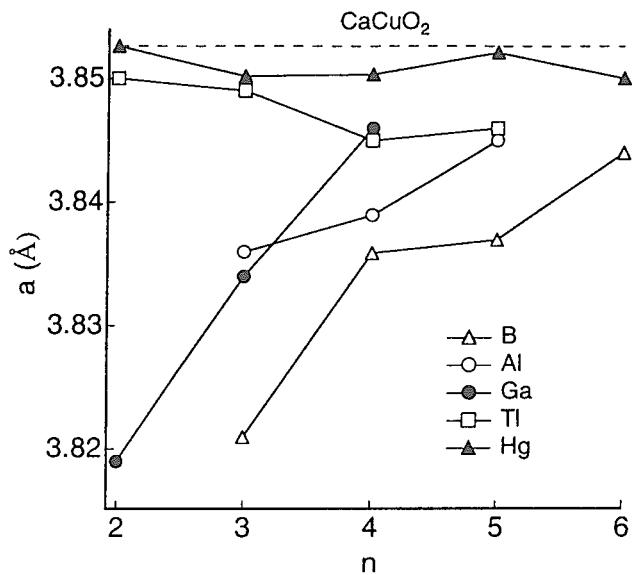


図1 M-12(n-1)n 型超伝導系列の a 軸長と n の関係。点線は CaCuO₂ の a 軸長を示し、M=Ga 系は擬正方格子の格子常数をプロットしてある。

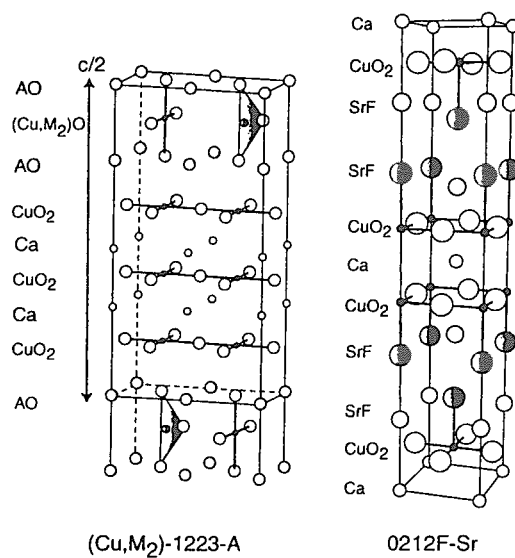


図2 高圧安定超伝導体、(Cu,M₂)-1223-A、0212F-Sr の結晶構造

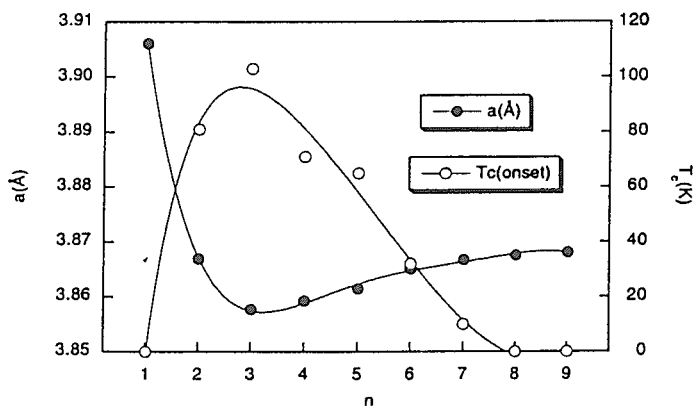


図3 (Cu,Cr)-12(n-1)n-Sr 系列の a 軸長と T_c の n 依存性。

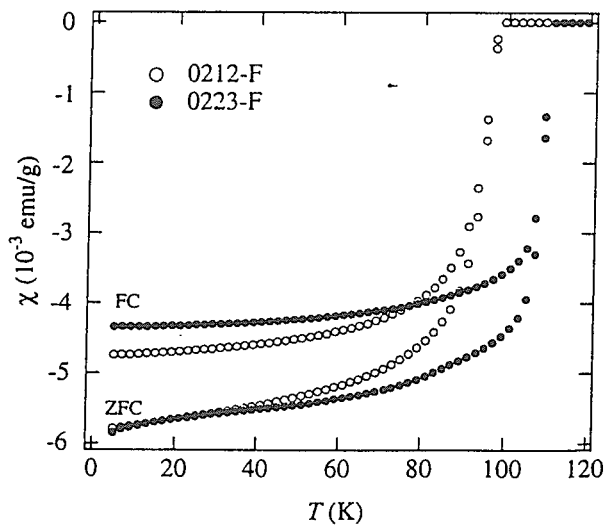


図4 0212F-Sr (n=2.3) の磁化率の温度変化。T_c はそれぞれ、99K と 111K である。

2.

講演題目	サファイア基板上への高品質a軸配向 EuBa ₂ Cu ₃ O ₇ 薄膜の成長
英文題目	Growth of high-quality a-axis oriented EuBa ₂ Cu ₃ O ₇ films on R-plane sapphires
講演者 (英名)	道上 修、若菜裕紀、橋本健男、伏見典善、菊池新司 (岩手大学 工学部) O. Michikami, H. Wakana, T. Hashimoto, N. Fushimi, S. Kikuchi (Iwate Univ.)
E-mail	michikam@iwate-u.ac.jp

1. 研究概要

良質の酸化物超伝導薄膜を成長させる基板として、これまで STO や LaAlO₃等が使用されている。しかし、誘電特性、結晶品質、価格等の面から、十分な基礎研究や、これからの応用研究を展開するには必ずしも最適な基板ではない。一方、c 軸配向薄膜成長用基板としての MgOは、εは小さいものの、価格は比較的高く、その上、潮解性による表面劣化の問題もある。

サファイアは、酸化物超伝導体と反応する欠点を持つが、誘電特性、結晶性に優れ、10cmφ級の大型基板が比較的低価格で得られる魅力を有している。我々は、R面サファイア基板を取り上げ、この基板に適するバッファ材料を調べた結果、CeO₂が極薄膜で良好なバッファ層になることを見だし、90 K以上の T_{ce} (T_c endpoint)を持つ c 軸配向の EuBa₂Cu₃O₇ (EBCO) 薄膜をマグネトロン・スパッタ法により作製した。これらの研究から、CeO₂の成長挙動やエピタキシャル積層薄膜の面内方位関係等を明らかにし、マイクロ波素子用の大型薄膜・基板としての見通しを得た。

次に、このサファイアのジョセフソン素子用基板としての可能性を調べるために、CeO₂バッファ上に a 軸配向超伝導薄膜を作製することを試みた。その結果、72 K程度の低い T_{ce}の薄膜しか得られなかった。薄膜の高T_c化を目的に温度傾斜法を駆使し、T_{ce}=85.4 Kの薄膜を得たが、この値がこの方法での限界であると判断した。

そこで、本研究では、CeO₂バッファ上にテンプレート層として a 軸配向の PrBa₂Cu₃O₇ (PBCO)層を形成し、その上に、高品質の a 軸配向 EBCO薄膜を成長させることを試みた。EBCO 薄膜の結晶性と超伝導特性は、PBCO層の結晶性に大きく左右されるため、PBCOの成長温度、堆積速度、膜厚の3つのパラメータについて、それらの影響を明らかにした。

2. 実験方法

薄膜作製には、3つのターゲットが装着できるマグネトロン・スパッタ装置を使用した。CeO₂薄膜をRF電源で、PBCOとEBCO薄膜をDC電源で作製した。R面サファイア上への CeO₂(001)の成長条件は既に明らかにされており、主な条件は、基板温度(成長温度;T_s) 650°C、スパッタ雰囲気7 Pa(Ar+7%O₂)である。PBCO薄膜は、化学量論組成のターゲットを用いて、50 Åの CeO₂バッファ上に形成された。この PBCOテンプレート層の形成においては、成長温度(T_s)、堆積速度(Rd)、膜厚(t)をパラメータとして、a 軸配向薄膜の成長、及び、その結晶性の評価から、最適な作製条件が明らかにされた。EBCO薄膜は、化学量論組成のターゲットを使用し、T_s=650°C、7 Pa(Ar+20%O₂)で、PBCOテンプレート層上に、2000 Å堆積された。

作製された薄膜は、X線回折(CuKα)により、配向性、結晶性が評価された。a 軸配向薄膜の結晶性は、(200)ピークの半値幅(FWHM)から評価された。また、結晶粒の成長方向や表面あらか等の表面形態は、AFM観察により調べられた。

3. 実験結果と考察

① a 軸配向 PBCO薄膜の形成

Y系超伝導体では、a 軸配向薄膜は、c 軸配向薄膜より低温度で成長する。同様の関係は、(110)配向と(103)配向薄膜にも存在する。低基板温度では薄膜の結晶性が悪く、一般的には a 軸配向薄膜

と格子整合性の良い下地層を用いることが必要である。そこで、本研究では、PBCO ($a_0=3.88 \text{ \AA}$, $b_0=3.92 \text{ \AA}$, $c_0=11.76 \text{ \AA}$) をテンプレート層として選び、成長温度の上昇を図ると共に、一定の成長温度でも、配向性と結晶性は薄膜の堆積速度に左右されるため、この影響を詳細に調べた。また、スパッタ法では、a軸配向薄膜は、高酸素濃度で形成され易いが、この雰囲気中では、負の酸素イオンが増加し、これが成長面を衝撃して、表面粗さを増大させる。高品質の a軸配向 EBCO薄膜を形成するためには、テンプレート層が、平滑で、結晶性に優れていることが必要不可欠である。この要請を満たすPBCOのテンプレート層の作製条件が調べられた。

まず、最初、CeO₂バッファ上に、 $T_s=580^\circ\text{C}$ 、 $R_d \sim 35 \text{ \AA}/\text{min}$ で、 2000 \AA の PBCO薄膜を作製し、表面粗さ(R_z : 平均粗さ)を調べた結果、酸素濃度が 20%までは 200 \AA 程度であるが、30%で 350 \AA 、60%で 480 \AA と 20%を過ぎると表面粗さは増加した。この傾向は、EBCO薄膜でも観測された。そこで、Ar+20%O₂ 雰囲気中で PBCOと EBCO薄膜をスパッタ堆積した。配向性に及ぼす堆積速度の影響を明らかにするため、 1000 \AA の PBCO薄膜を $T_s=620^\circ\text{C}$ で、 $R_d=7-80 \text{ \AA}/\text{min}$ の領域で作製した。薄膜はa軸とc軸配向が混在する回折パターンが得られる場合があった。そこで、(200)と(005)ピークを用いて規格化したa軸配向のピーク強度比 ($I_{200}/(I_{200}+I_{005})$) により、a軸配向の成長範囲を調べた。(200)強度比の R_d 依存性を図1に示す。この図には、(200)ピークの半値幅 (FWHM)の R_d 依存性も示した。c軸配向の結晶粒の成長は、低堆積速度で顕著であるが、 R_d の増加と共に急激に抑制され、 $R_d=30 \text{ \AA}/\text{min}$ では、a軸配向結晶粒のみの単一配向薄膜が得られる。さらに、 R_d が増加しても単一の a軸配向薄膜が得られているが、 $R_d=55 \text{ \AA}/\text{min}$ 以上では、表面粗さは大きくなり、 $R_d=80 \text{ \AA}/\text{min}$ では、 $R_z=450 \text{ \AA}$ であった。また、半値幅の R_d 依存性を見ると $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ 付近で FWHMは最低値を示している。これらの結果から、a軸配向 PBCOテンプレート層の最適な堆積速度を $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ と決定した。

次に、 $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ として、 1000 \AA の PBCO薄膜を基板温度を変えて成長させ、薄膜の配向性と結晶性を調べた。それらの結果を図2に示す。a軸配向薄膜は、 $T_s=560 \sim 630^\circ\text{C}$ で成長し、 $T_s=630^\circ\text{C}$ を越

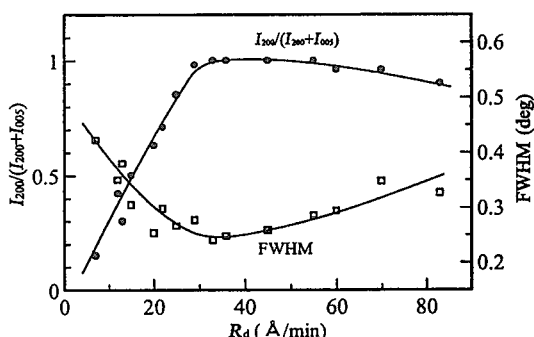


図1 PBCO薄膜の(200)ピーク強度比と FWHMの堆積速度依存性

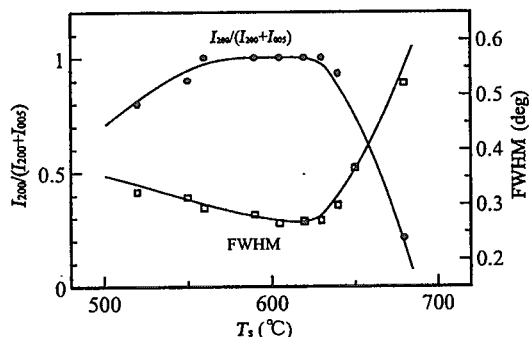


図2 PBCO薄膜の(200)ピーク強度比と FWHMの基板温度依存性

えると急激にc軸配向の結晶粒が成長することが分かる。しかし、 $T_s=680^\circ\text{C}$ においてもピーク強度比は 0.2を示し、この高温状態でもa軸配向が成長することは興味深い。FWHMは、 $T_s=620^\circ\text{C}$ 付近で、最小値をとり、高温になると急激に上昇している。一方、低基板温度側では、a軸配向薄膜の結晶性は徐々に低下するが、 $T_s=550^\circ\text{C}$ では、(110)配向が観測された。 $T_s=630^\circ\text{C}$ では、僅かにc軸配向の結晶粒の成長が観察されたので、PBCOテンプレート層の成長温度を、 $T_s=620^\circ\text{C}$ に決定した。

色々な膜厚の PBCO薄膜が、 $T_s=620^\circ\text{C}$ 、 $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ の作製条件の下で作製され、薄膜の格子定数と結晶性の影響が調べられた。それらの結果が、図3に示されている。 a_0 の格子定数は、(200)

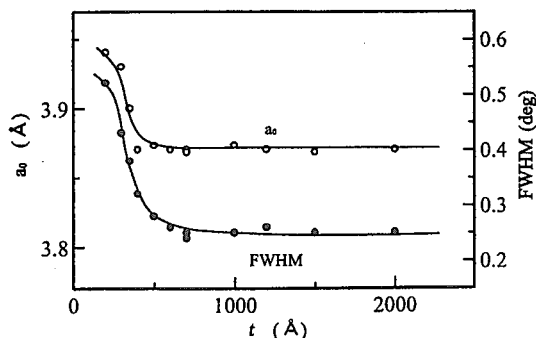


図3 PBCOの a_0 と FWHMの膜厚依存性

回折ピークから求められた。 a_0 は、膜厚の増加と共に、急激に減少し、400 Åでほぼ一定の値 3.87 Åに達した。一方、FWHMは、同様の変化を示すが、600 Åでほぼ一定値に達している。これらの結果から、良好な結晶性を持つ PBCOテンプレート層は、 $t=600$ Å以上膜厚で得られることが分かった。

② a 軸配向EBCO薄膜の形成

最初、膜厚 1000 Åの PBCOテンプレート層を、 $R_d=35$ Å/min、 $T_s=620$ °Cで作製し、この上に EBCO薄膜 2000 Åを基板温度を変えて作製した。 $T_s=660$ °Cでは、a 軸配向と c 軸配向が認められたが、 $T_s=650$ °C以下では、a 軸配向のみが得られた。そこで、膜厚の異なる PBCOテンプレート層を上記条件の

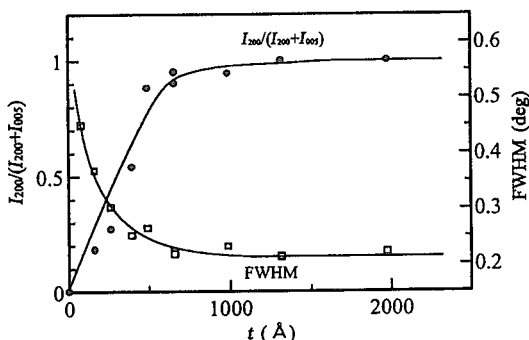


図4 EBCO薄膜の(200)ピーク強度比と FWHM のPBCO膜厚依存性

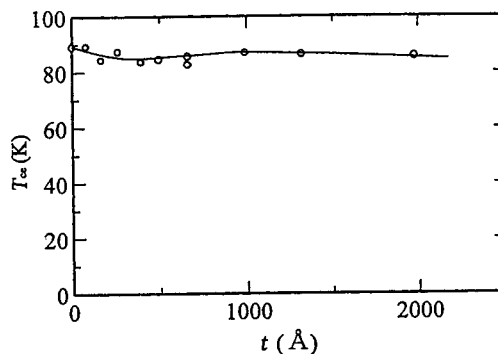


図5 EBCO薄膜の T_{ce} の PBCO膜厚依存性

下で作製し、その上に、2000 Åの EBCO薄膜を $T_s=650$ °Cで作製した。EBCO薄膜の配向性と結晶性に及ぼすPBCO膜厚の影響が調べられた。図4が、その結果である。PBCO膜厚が薄いと c 軸配向 EBCO薄膜が成長し易いが、膜厚の増加と共に a 軸配向薄膜が優勢となり、ほぼ 700 Å 以上では a 軸配向 EBCO薄膜が得られることが分かる。FWHM は、膜厚の増加と共に減少し、700 Å で最低値に達する。図5は EBCO薄膜の T_{ce} の PBCO膜厚依存性を示す。 T_{ce} は、PBCOの膜厚が $t=0$ の時、89 Kであるが、膜厚の増加と共に、徐々に減少し、 $t=500$ Å付近で、85 Kの最低値を示している。その後、 T_{ce} は、上昇し、 $t=1000$ Åで、約 87 Kを示し、 $t=2000$ Åで、86K と高い値を示した。膜厚が薄い領域では、a 軸と c 軸配向の混合状態であり、 R_{300}/R_{100} は大きく、 $t=0$ では、 $R/R=2.7$ であった。図6に、 $t=1000$ Åの PBCO 層上に作製した EBCO薄膜の抵抗の温度変化を示す。 T_{ce} は 86.7 Kで、 R/R は 1.5である。

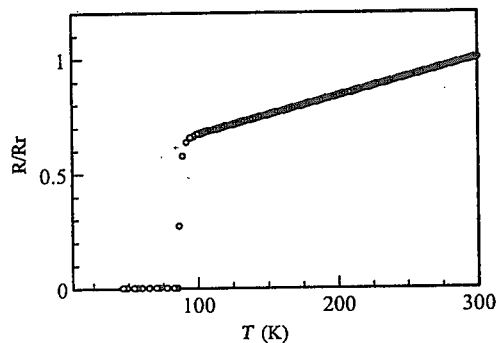


図6 PBCO($t=1000$ Å)テンプレート層上に形成した EBCO薄膜の抵抗の温度依存性

③ 表面形態と面内方位関係

成長温度を $T_s=550-660$ °Cの領域で作製した 1000 Åの PBCOテンプレート層の表面を、AFMで観察し、結晶粒の大きさ、形態、面内配列状態、および、表面粗さを調べた。 $T_s=550$ °Cで作製した PBCO薄膜では、サファイア基板の [1120] に対し、45° 傾斜した矩形状結晶粒と垂直または平行になった短冊状結晶粒の共存状態が観測された。 $T_s=620$ °Cで作製された薄膜は、全て矩形状結晶粒からなっていた。 $T_s=630$ °C以上で作製された薄膜では、矩形状結晶粒の境界の一部がコアレスを生じ、基板温度の上昇と共にそれが顕著になった。矩形状結晶粒は、a または c 軸配向しており、 $T_s=620$ °Cで作られた薄膜の結晶粒は、a 軸の単一配向で、その大きさは、 3500×2000 Å 程度であった。 $T_s=550$ °Cで得られた薄膜の短冊状結晶粒は、(110) 配向し、矩形状のものは、a または c 軸配向結晶粒の混在であった。表面粗さは、 $T_s=580-620$ °Cで $R_z=100$ Å 程度であり、この範囲を極値に低温側でも高温側で

も増大した。Ts=550°Cで、Rz=450 Å、また、Ts=660°Cで、Rz=280 Åであった。

最適条件(Rd=35 Å/min、Ts=620°C、t=1000 Å)で作製した PBCOテンプレート層上に、Ts=650°Cで作製した 2000 Åの EBCO薄膜の表面の AFM像を、図7に示す。長方形結晶粒が直角に接して配列している。結晶粒の方向は、サファイア基板の [1120]に対し 45°傾斜し、その大きさは約 2500x1000 Åである。この結晶粒配列像は、STO基板上で成長する a 軸配向特有のパターンと同じである。PBCO の結晶粒パターンとは、結晶粒の配列状態は同じであるが、幅で 1/2、長さで 5/7とサイズは小さい。a 軸配向の PBCOの AFM 像は、EBCO薄膜ほど整然としていないが、これはサファイアの R面の 1 ユニットの 1/3が擬正方形であるためと考えられる。

サファイア基板上に形成した CeO₂、PBCO、EBCOの 3層エピタキシャル薄膜の面内方位関係を 図8に示す。実線で示した長方形は R面の 1 ユニットの長方形であり、点線は CeO₂の(001)面を、また、太線の正方形は、PBCO或いは、EBCOの 1/3ユニットを示している。黒く塗りつぶした長方形が、a 軸配向の 1 ユニットの長方形を示しており、EBCOは PBCOに重なった状態になっている。

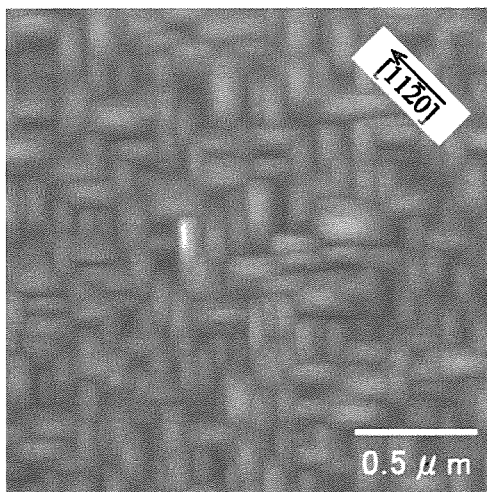


図7 最適条件で作製した EBCO薄膜の AFM像

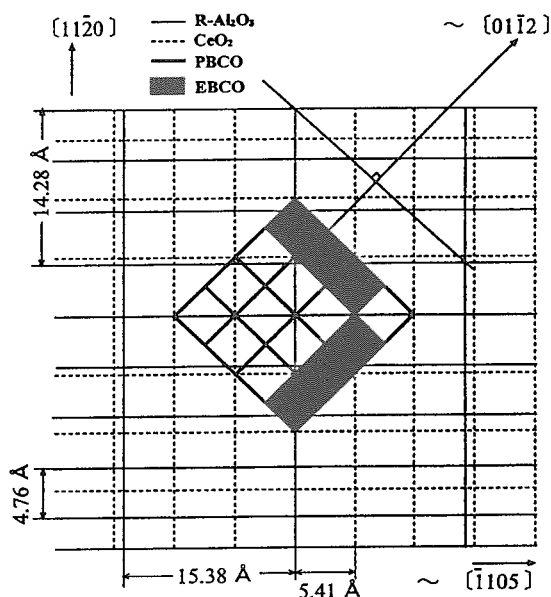


図8 Al₂O₃(1102)\CeO₂(001)\PBCO(100)\EBCO(100)薄膜の面内方位関係

4. まとめ

R面サファイア基板上で、CeO₂バッファ層上に、a 軸配向のPBCOのテンプレート層を挿入したことにより、T_{ce}=86.7 Kの a 軸配向 EBCO薄膜を形成することが可能になった。PBCO 薄膜の配向性と a 軸配向の品質は、堆積速度、基板温度、膜厚に依存し、テンプレート層としての最適作製条件が決定された。Rd=35 Å/min、Ts=620°C、t=1000 Å で作製された PBCO層上に、a 軸配向の EBCO薄膜が、Ts=650°Cで成長した。テンプレート層がない場合、a 軸配向の成長の上限温度は、Ts=610°Cであり、この付近の温度で作製した a 軸配向薄膜の最高の T_{ce}は、72 Kであった。テンプレート層の導入により a 軸配向の成長温度は、40 K 高まり、臨界温度は、約 14.7 K 上昇した。

今回の研究では、R面サファイア基板に対し、バッファ層として 50 Åの CeO₂を使用した。マグネトロンスパッタ法を用いたこの薄膜・基板系は、CeO₂の膜厚により特異な現象を呈している。EBCO薄膜の c 軸配向成長条件では、CeO₂の膜厚が薄い場合に c 軸配向が、厚い場合に (103)配向の EBCO薄膜が得られる。また、a 軸配向 EBCO薄膜作製条件では、CeO₂が薄い場合に a 軸配向が、厚い場合に (110)配向の EBCO 薄膜が得られる。1つの面方位を持つ基板で、種々に配向した超伝導薄膜が実現できる CeO₂バッファ層付き R面サファイア基板は、興味ある薄膜・基板と言える。

3.

講演題目：重イオンスプレー照射した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における臨界電流密度

英文題目：Effects of Splayed Columnar Defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Film Irradiated with Heavy Ions

講演者：原研, 熊本大^A、九州大^B 石川法人, 末吉哲郎^A, 岩瀬彰宏, 知見康弘,
藤吉孝則^A, 宮原邦幸^A, 木須隆暢^B

(英名) JAERI, Kumamoto Univ.^A N. Ishikawa, T. Sueyoshi^A, A. Iwase, Y. Chimi,
Kyushu Univ.^B T. Fujiyoshi^A, K. Miyahara^A, T. Kiss^B

講演要旨：

100MeV～数 GeV の高速重イオンを高温超伝導体に照射すると、イオンの軌跡に沿って柱状欠陥が生成され、ピンニング特性の向上に寄与する。このとき、柱状欠陥と磁場の方向が一致するときにもっとも柱状欠陥によるピンニング効果が強く発揮される特徴がある。それに対して、照射方向を分散させるスプレー照射により、ピンニング特性がさらに向上するという結果が報告されている[1-3]。2方向からのスプレー照射の効果を理解するために、1方向からの照射毎に臨界電流密度 J_c をその場で測定し、それぞれの方向からの照射に対する照射効果を見積もることによりスプレー照射効果を調べた。

本研究では、c 軸配向した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜をレーザーアブレーション法により作製した。原研東海のタンデム加速器を用いて、200MeV の ^{197}Au イオンを約 80K において照射した。ここで、照射手順は、c 軸方向から+15° ずれた方向から $B_\phi=0.5\text{T}$ の照射量照射し、さらに-15° ずれた方向から $B_\phi=0.5\text{T}$ の照射量照射し、スプレー配置の柱状欠陥を生成した。磁場下の電流電圧特性のその場測定により、 $T_{\text{meas}}=83\text{K}$ での臨界電流密度 J_c の磁場角度 θ 依存性を調べた。磁場方向と電流方向、c 軸方向との関係を図1に示した。ここで、磁場角度 $\theta=0^\circ$ がc 軸方向になるように定義した。磁場方向と電流方向は常に垂直な配置で行うことにより、磁束に働くローレンツ力が一定になるようにした。臨界電流密度 J_c は、 $E=10^{-3}\text{V/m}$ の電圧基準を用いて定義した。図2に J_c の θ 依存性を示す。15° 方向から照射すると、 $\theta=15^\circ$ 付近に J_c の肩が現れる。さらに-15° 方向から照射すると、 ± 15 方向にそれぞれ肩が現れることはなく、 $\theta=0^\circ$ に1つのピークが現れた。照射前試料において観測された $\theta=\pm 90^\circ$ のピークの高さは、照射によって減少した。これは、照射による T_c の減少に伴い、 $t=T_{\text{meas}}/T_c$ が増加したためと思われる。したがって、 t の増加の J_c に対する寄与を補正した上で、スプレー配置の柱状欠陥と磁束との相互作用による J_c への寄与を解析し、定量化する必要がある。照射前後の $J_c(\theta)$ を、 $\theta=\pm 90^\circ$ のピーク位置での $J_c(\theta=90^\circ)$ で規格化するという方法により、その補正を行った。その結果、15° 方向の照射による規格化した

$J_c(\theta)$ の増加は、 $\theta = 15^\circ$ 付近に最大値をもつことがわかった。これは、単独で -15° 方向の照射を行うと、規格化した $J_c(\theta)$ の増加は、 $\theta = -15^\circ$ 付近に最大値をもつことを意味する。ここでいう単独で 15° の方向からの照射の効果と、単独での -15° の方向からの照射の効果とを足しあわせても、スプレー照射の効果と再現することが出来ない。これは、スプレー照射による特有の効果が現れている為だと思われる。

参考文献

- [1] L. Krusin-Elbaum, et al., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2563.
- [2] W.K. Kwok et al., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 600.
- [3] T. Hwa et al., Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3545.

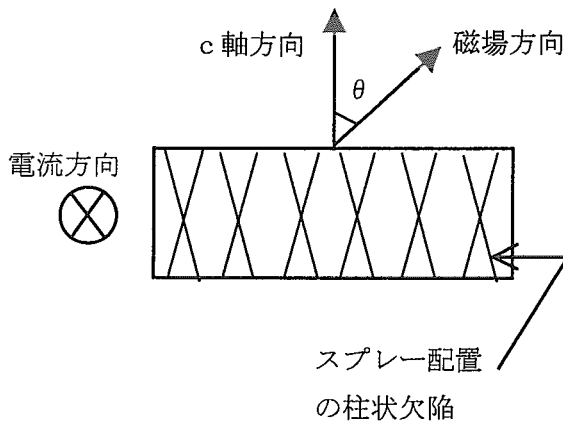


図 1
磁場方向と c 軸方向、電流方向との関係

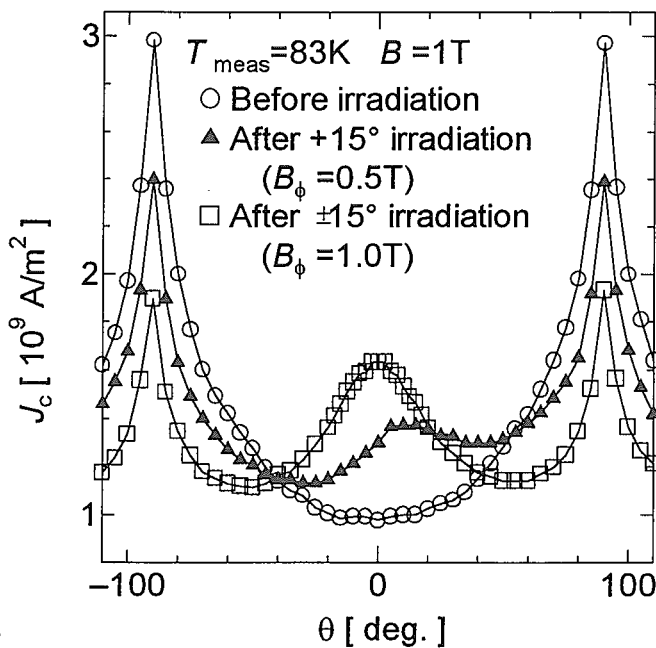


図 2
照射前、 $+15^\circ$ 方向からの照射後、 $\pm 15^\circ$ 方向からの照射後の J_c の磁場角度依存性

4. 高温超伝導体におけるトンネル現象の最近の話題 強磁性接合系／量子流体接合系

名古屋大学大学院工学研究科, 田仲由喜夫, 吉田亘克, 井上順一郎
新潟大学大学院自然科学研究科, 平井隆司, 草部浩一
電子技術総合研究所, 柏谷聡

1. はじめに

高温超伝導体(銅酸化物超伝導体)の多くが示す*d*波の超伝導体の著しい特徴は, 従来のBCS超伝導体とは異なり, 準粒子の励起がフェルミ面上いたるところで有限のエネルギーギャップを持つのではなくて, フェルミ面上で線状の零点を持ち, さらに準粒子の感じるペアポテンシャルの位相(符号)が変化をするということである。こうした*d*波超伝導体の持つ最も重要な性質は, バルクの状態を終端させる事により現れる準粒子の干渉効果であり, トンネル効果やJosephson効果に顕著な影響を及ぼす。高温超伝導体のトンネル効果の実験で観測されているゼロバイアスコンダクタンスのピーク(ZBCP)が(常伝導金属/絶縁体/超伝導体接合系で微分コンダクタンスがゼロバイアスポルトにおいて大きなピークを持つ現象)*d*波モデルを用いることで理論的, かつ実験的に解明された。[1,2,3] このゼロバイスピークの正体は, 界面で形成される, いわゆるゼロエネルギー状態(ZES)と呼ばれる共鳴状態であり, [4] これはフェルミ面上で符号変化する異方的超伝導体において普遍的に期待されるものである。この共鳴状態は不均一な異方的超伝導体(不純物, 欠陥, 境界, 表面, 界面, 磁束系)の輸送現象に普遍的に現れるものである。ここでは, 交流ジョセフソン効果, 強磁性体(マンガン系の酸化物)と高温超伝導体の接合系(トンネル磁気抵抗), 異方的超伝導体と低次元量子流体との接合系でのジョセフソン効果に関する最近の成果を報告する。いずれの現象においても, ゼロエネルギー状態は重要な役割を果たす。

2. 異方的超伝導体における交流ジョセフソン効果

最近の研究によってZESは異方的超伝導体の直流ジョセフソン電流に対しても深刻な影響を与えることが明らかになっている。[5,6] 一方, ジョセフソン接合系において2つの超伝導体間に有限の電位差がある場合, ZESは電流輸送現象にどのような影響を及ぼすのかはあまり明らかにされていない。このような系では準粒子のエネルギーは多重アンドレーエフ反射によって増減しその結果, 接合系は本質的に非平衡となることを考慮しなければならない。こうした非平衡系での電流-電圧特性を調べる方法がBCS(*s*波)超伝導体のジョセフソン接合系に対してD.Averinらによって開発されている。[7] 我々はペアポテンシャルの異方性を考慮することによってHurdの方法に従って[8] Averinらの理論を異方的超伝導体に拡張した。非平衡な電流は次のように表される。

$$\frac{\tilde{I}(t)}{\sigma} = \sum_k I_k(eV) \exp[2ikeVt/\hbar] \quad (k: \text{整数})$$

$$\sigma = L_y \frac{2^{3/2} e m^{1/2} \epsilon_F^{1/2} \Delta_0 D}{h^2}, \quad D = \frac{1}{2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos \theta |t(\theta)|^2 \quad (1)$$

ここで L_y は接合系の y 方向の長さ、 $t(\theta) = i \cos \theta / (i \cos \theta - Z)$ は接合系の透過率、 $Z = m H_0 / \hbar^2$ は規格化された絶縁体のバリアポテンシャル H_0 の強さ、 θ は準粒子の入射角である。 $k = 0$ の場合に流れる準粒子電流に対してはゼロ電圧近傍で ZBCP に対応した異常なピークが見られることが明らかにされている。 [9,10] この原因は接合の両界面に形成される ZES である。 ZES の影響は k が 0 でない場合に流れる交流ジョセフソン電流にも期待されるものである。 ここでは、 $k=1$ の場合についての $I_1(eV)$ の振る舞いを (1) d 波超伝導体/絶縁体/ d 波超伝導体 ($d/I/d$) 接合系、 (2) p 波超伝導体/絶縁体/ p 波超伝導体 ($p/I/p$) 接合系について調べた結果を報告する。

(1) $d/I/d$ 接合系における交流ジョセフソン電流

我々は mirror-type 接合と呼ばれる界面の法線ベクトルと超伝導体の結晶軸との間の角度が左右の超伝導体で逆の場合について調べた (図 1)。 我々の計算ではペアポテンシャルの空間変化は無視されており、また現実の系との対応を考え接合界面の汚れの効果を準粒子の寿命 $1/\gamma$ として取り入れた。 一般的に交流ジョセフソン電流のフーリエ成分 $I_1(eV)$ は虚数であり、図 2 はトンネル極限における $\alpha = -\beta = \pi/4$ に対して得られた実部と虚部を示した結果である。 ペアポテンシャルの時間反転対称性によって実部は $eV = 0$ で 0 となっている。 また接合両界面に形成される ZES によって $eV = 0$ 近傍にピークが見られ、ピーク幅は準粒子のエネルギーのぼけ $\gamma \Delta_0$ の増加に伴い広がる (図 2 A)。 一方、虚部は接合系の自由エネルギーが $\pm \pi$ で最小となるために $eV = 0$ で負となっているが、実部と同様に ZES によって $eV = 0$ 近傍で急激に増加していることがわかる (図 2 B)。

(2) $p/I/p$ 接合系における交流ジョセフソン電流

我々は p 波超伝導体として、現在 Sr_2RuO_4 の超伝導状態で実現されている可能性の高いノードレスギャップ型のペアポテンシャルを仮定した。 このペアポテンシャルの特徴は接合界面に垂直入射した準粒子に対してのみ符号変化することである。 図 3 は $\gamma = 0.01$ に対して絶縁体のバリアポテンシャル Z の変化に対する結果である。 実部には $eV = 0$ 近傍で Z の増加に伴い高くなるピークが見られる。 逆に虚部では $eV = 0$ で負のピークを持ち、 Z の増加に伴ってその値は大きくなるが見られる。 これら原因は d 波超伝導体と同じく ZES によるものであるが、ZES に寄与する入射角が 1 つに制限されているために、 d 波超伝導体に比べピークの値は小さいものとなっている。 また、高い電圧領域での実部、虚部の振る舞いは s 波超伝導体に非常によく似ている。 これはペアポテンシャルが虚数となっていることに起因している。

以上のように、ZES は異方的超伝導体の交流ジョセフソン電流にも深刻な影響を与えること

が明らかになった。異方的超伝導体を用いたデバイス開発には交流ジョセフソン効果の研究は大変重要であり、現在実験との対応を考えている。

3. 強磁性体/ d 波超伝導体二重トンネル接合系における磁気抵抗効果

強磁性体/超伝導体接合系では強磁性体からスピン偏極したトンネル電流により、超伝導体中にスピン拡散長にわたって非平衡スピン分極が生じる。最近、スピン拡散長より薄い超伝導体を強磁性体で挟んだ二重トンネル接合系の理論が s 波超伝導体に対して開発され、非平衡スピン分極と超伝導の強い競合のため、特異な磁気抵抗効果が現れることが明らかになっている。[11] これは、強磁性体の磁化が反平行のとき、超伝導体はスピン蓄積によって磁化されるが、平行のときは二つの接合で誘起されるスピン分極は互いに打ち消し合うので超伝導体は磁化されないことに起因している。一方、現在の薄膜作成技術の進歩によって巨大磁気効果を示すマンガン酸化物と高温超伝導体のハイブリット接合系の作成が現実的に可能となっている。そこで、我々は現象論的なトンネルハミルトニアンに基づく s 波超伝導体に対する理論を d 波超伝導体に拡張した。この理論では、 d 波超伝導体表面の局所状態密度を用いることでZESの効果が考慮されていることが特徴的である。一般に d 波超伝導体のトンネル電流は異方的超伝導体表面の局所状態密度で表されることは田仲、柏谷によって明らかにされている。[1] 我々は強磁性体/絶縁体/ d 波超伝導体/絶縁体/強磁性体二重トンネル接合を考えた(図4)。トンネル電流は強磁性体の磁化が平行(F)、反平行(AF)に対して、それぞれ $I_F = (G_{FN}/e)N(V, \Delta_F)$, $I_{AF} = (G_{FN}/e)(1 - P^2)N(V, \Delta_{AF})$ で与えられる。ここで G_{FN} は常伝導体に対するコンダクタンス、 $\Delta_{F(AF)}$ は磁化が平行(反平行)の場合のペアポテンシャル、 P はスピン分極率である。 N は d 波超伝導体表面の局所状態密度に比例した量で、強磁性体の磁化が反平行のとき超伝導体のスピン密度 S との間に $S = PN$ の関係を満たさなければならない。この関係式と Δ_{AF} に対するギャップ方程式を接合にかかった電圧 V に対しセルフコンシステントに同時に解くことによって $I_{AF}(eV)$ は求まる。磁気抵抗(TMR)はコンダクタンス、 $G_F = dI_F/dV$, $G_{AF} = dI_{AF}/dV$ を用いて $(G_F/G_{AF}) - 1$ で表される。超伝導体の結晶軸と接合界面とのなす角度 α が $0, \pi/4$ の場合についてのTMRを調べた。 $\alpha = 0$ のときはZESは形成されず、結果は s 波超伝導体に似た振る舞いを示している(図5A)。一方、 $\alpha = \pi/4$ のときは垂直入射を除くすべての入射角に対してZESが形成される。その結果、TMRは超伝導が壊れる臨界電圧 V_C 近傍まで正の値をとり、 V_C で急激に落ち負になる(図5B)。これらの結果はZESがTMRに深刻な影響を与えることを示すものである。

4. 超伝導体-量子流体接合系におけるJosephson効果

超伝導/一次元電子系/超伝導(S/1DEG/S)接合系では伝導現象に寄与する準粒子の散乱過程は一次元系と同じ軸方向に限られると考えられる。このため、 p 波のようなトリプレットの対称性を持つ超伝導体では界面の散乱過程において、入射電子と反射電子の感じるペアポテンシャル

の符号変化に起因してZESが形成される。一方s波、d波のようなシングレットの対称性を持つ超伝導体では符号変化はないのでZESは形成されない。この差違により、Josephson電流の温度特性にも定性的な差違が見られ、p波、d波等のペアポテンシャルに異方性を持つ超伝導体の対称性を識別する一つの方法論になりうる。[12]

一方で、一次元電子系は典型的な非フェルミ流体であり、電子間相互作用の効果が重要になってくる事が知られている。相互作用のある一次元電子系として朝永-Luttinger流体の概念がしばしば議論される。このモデルでは電子の集団的運動が素励起となっており、電子の密度変化に対応する。この密度演算子をボゾンとみなして系を記述するというのがボゾン化法であり、相互作用を含む形で厳密に解く事ができるため、電子間相互作用を議論するための有力な手法となっている。ここではこの方法を用いて一次元系の電子間相互作用がJosephson電流に与える影響を議論する。

一般にJosephson電流を運ぶ準粒子の励起エネルギーは超伝導体のエネルギーギャップに比べ、非常に小さい。このため、一次元系の電子は界面でAndreev反射をうけ、右向きの電子は左向きのホールへ、左向きのホールは右向きの電子へと散乱され、一種の束縛状態を作る。右向き電子のモードに着目した場合、界面でこのモードは左向きのホールのモードにつながり、また左側の界面でもとの右向き電子のモードにつながる。この関係から、この散乱のプロセスは右向き電子に対する一次元系の長さの2倍の周期を持つ周期的境界条件としてまとめられる。ただし界面でのAndreev反射により、ホールは超伝導体の位相を記憶して散乱されるので、一周まわってきた電子は左右の超伝導体の位相差に対応する捻りを持った周期的境界条件となる。超伝導体との接合系であるという情報は、全て境界条件の位相差に集約されているため、あとはボゾン化法により純粹に一次元系の問題として解けばよいことになる。[13]

より一般的に、界面に絶縁体障壁がある場合について考察する。この場合、Andreev反射に加え電子が電子として散乱されるノーマル反射のプロセスも加わり、散乱過程は非常に複雑なものに見える。しかし先と同様にそれぞれのモードは界面で接続しているため、散乱のプロセスは、同様に、右向きの電子に対する捻りのある周期的境界条件で表される。

$$\Psi_{+, \uparrow(\downarrow)}(x + 2d) = e^{i\theta(\varphi)} \Psi_{+, \uparrow(\downarrow)}(x) \quad (2)$$

ここで、 $\theta(\varphi)$ は超伝導体の位相、ペアポテンシャルの対称性、絶縁体障壁の高さを含んだ一般的な位相となっている。

この条件下でボゾン化を行うと、ハミルトニアンは次の表式になる。

$$H = H_{non-ZM} + H_{ZM} \quad H_{ZM} = -\frac{\pi v_p K_p}{L} \{2N - \theta(\varphi)\}^2 \quad (3)$$

H_{non-ZM}, H_{ZM} はそれぞれnon-zero mode, zero modeのハミルトニアンであり、Josephson電流はzero modeが荷っている。non-zero modeは電子のフェルミ面からの励起を表している。ここで、 $N_{+, \uparrow} = N_{+, \downarrow} = N$ 、 $N_{+, \uparrow(\downarrow)}$ は右向きのup spin (down spin)電子の粒子数演算子、 v_p は電子間相互作用により繰り込まれたフェルミ速度であり、相互作用が無い場合には $v_p = v_F$ 、 $K_p = 1$ となる。

このハミルトニアンから Josephson 電流は次のように求められる。

$$J = -\frac{2ek_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \varphi} \log Z(\varphi) \quad Z = \sum_N e^{-H/k_B T} \quad (4)$$

左右の超伝導体の位相差を含んでいるのは zero mode だけなので、実効的な分配関数として zero mode によるもののみを考えればよい。

得られた結論は以下の通りである。超伝導体の対称性がシングレットの場合、界面の絶縁体障壁が高くなるにつれて Josephson 電流は低温で抑制されていった。一方対称性がトリプレットの場合、絶縁体障壁の高さによらず、Josephson 電流の温度特性は変化しなかった。(図6)

これは期待された結果である。また、電子間相互作用の効果はフェルミ速度を繰り込んで温度と Josephson 電流のスケールを多少変化させるが、ペアポテンシャルの対称性から来る定性的な特性はこの電子間相互作用の効果で変化を受けず、ZES の有無こそが、今の場合、すなわち電子間相互作用が支配的な系、量子流体を通した Josephson 電流の物理を支配しているといえる。

[14]

残された問題として、界面の絶縁体障壁による後方散乱が引き起こす繰り込みの問題がある。超伝導ギャップに比べ非常に小さいエネルギーの励起のみで電流が記述できる事、境界条件に対するエネルギー依存性が小さい事、この仮定から境界条件のエネルギー依存性は無視している。もし仮にエネルギー依存性を境界条件に導入できたなら、non-zero mode も位相の情報を含み、繰り込み効果を与える可能性は否定できない。しかしながら Josephson 電流を支配しているのは zero-mode であり、定性的な振る舞いは繰り込み効果の有無に影響をうけないと考えられる。

4. まとめ

ZBCP の問題は高温超伝導体の発見以来不明であったが、94年に我々が理論を提案して以来、様々な界面でのトンネル効果の実験により物理は解明されたといえよう [15]。またジョセフソン電流にも ZES の効果が現れることも最近の実験で [16] あきらかになり理論的予言 [5,6] の正当性が証明されてきた。これからの問題は、いかに ZBCP, ZES の入った接合系を制御して新しい機能を引き出すかという事である。その意味でここで紹介した AC 電流あるいは TMR は重要である。また ZES は不均一な異方的超伝導体で普遍的に現れる現象であり、強相関超伝導体すべてにわたって ZES に起因した量子現象を探していくべきこととなった。以上見てきたように、高温超伝導体が *d* 波であるために、トンネル現象にはペアポテンシャルの符号変化に由来した干渉効果が多くの現象に現れている。ここでは紹介しなかったが、不純物のまわりの電子状態にも (束縛準位は微妙に 0 からずれる) ZES の効果が現れることが最近の実験から明らかになり理論解析も行われている [17,18]。また異方的超伝導体接合における雑音の効果も興味深い。

参考文献

- [1] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, (1995) 3451; 応用物理, **48**, (1995) 344; Phys. Rev. B **53**, (1996) 9371; 日本物理学会誌 12月号 1998.
- [2] S.Kashiwaya, *et al.* Physica C **235-240**, (1994) 1911; Phys. Rev. B **51**, (1995) 1350.
- [3] L. Alff, *et al.* Phys. Rev. B. **55**, (1997) 14757.
- [4] C. R. Hu, Phys. Rev. Lett. **72**, (1994) 1526.
- [5] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. B **53**, (1996) 9371.
- [6] Yu. S. Barash *et al.* Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 4070.
- [7] D. Averin and A. Bardas, Phys. Rev. Lett. **75**, (1995) 1831.
- [8] M. Hurd, Phys. Rev. B **55** (1997) R11993.
- [9] N. Yoshida *et al.*, Physica C. **317**, (1999) 666. (1995) 1703.
- [10] T. Löfwander *et al.* preprint.
- [11] S. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, (1999) 3911.
- [12] Y. Tanaka, *et al.* Phys. Rev. B. **60**, (1999) 6038.
- [13] D. L. Maslov, *et al.* Phys. Rev. B. **53**, (1996) 1548.
- [14] T. Hirai, *et al.* preprint.
- [15] W. Wang, *et al.*, Phys. Rev. B **68** (1999) 4372.
- [16] G. A. Ovsyannikov, *et al.*, condmat[9911009].
- [17] S. H. Pan, *et al.*, condmat[9909365].
- [18] H. Tsuchiura, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2510.

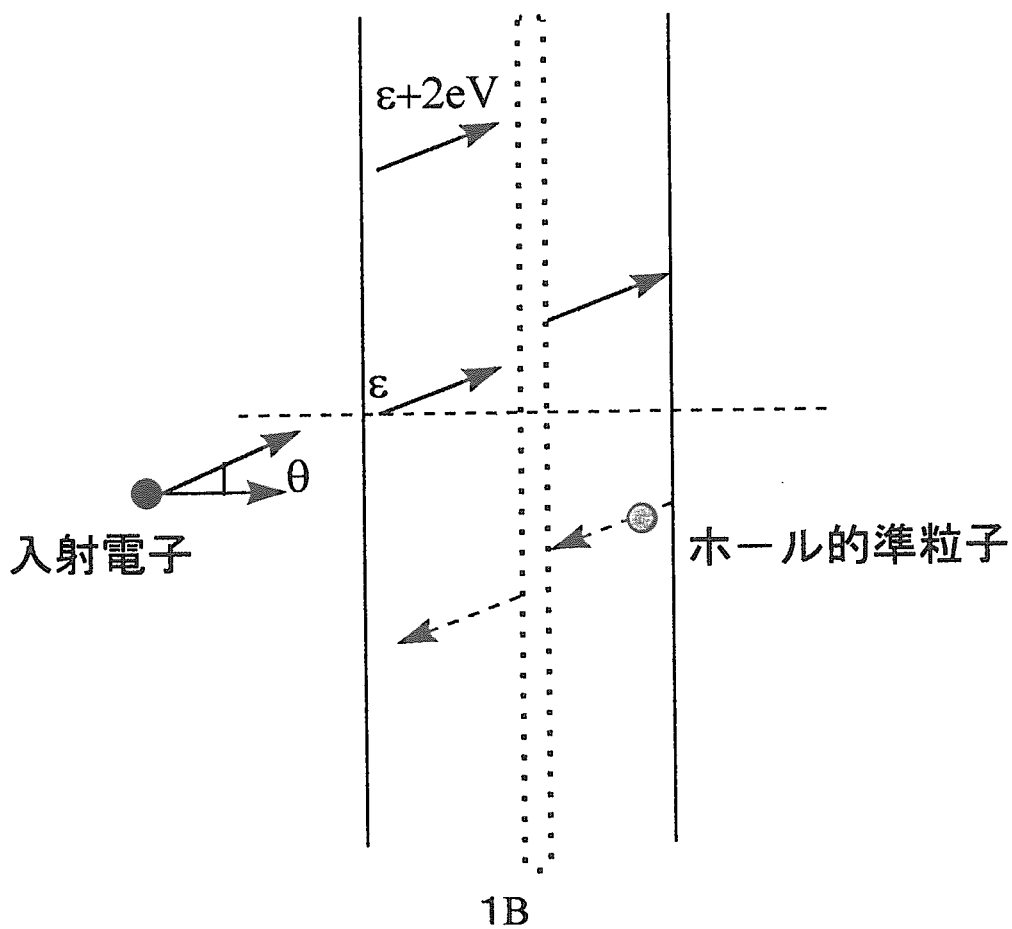
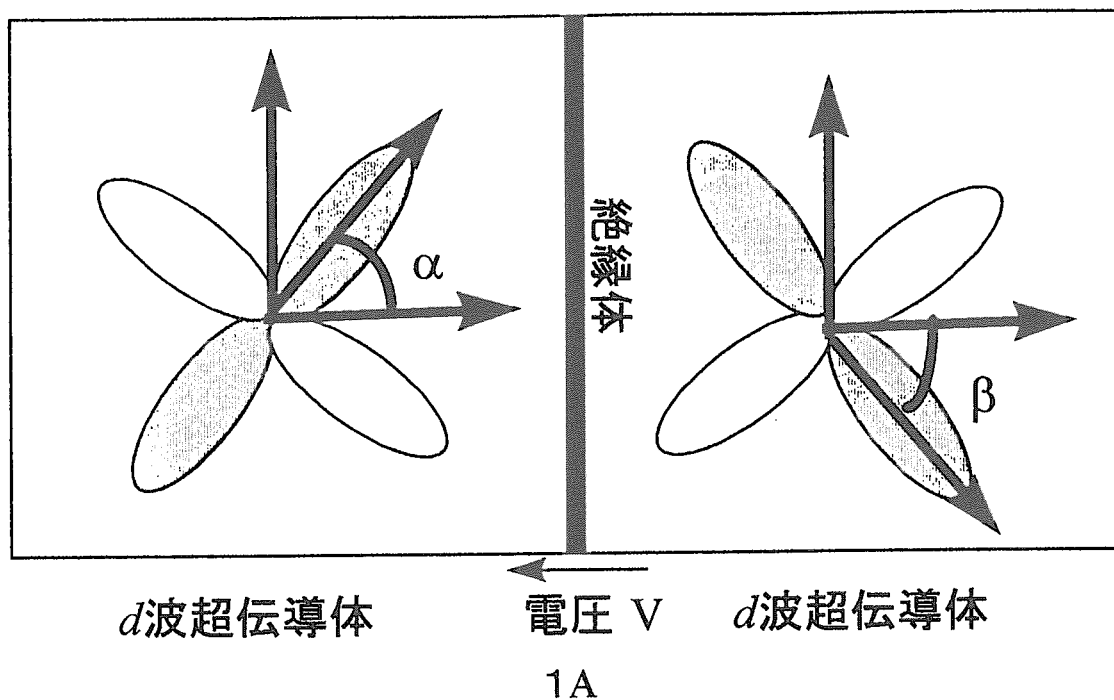


図1 A. *d*波超伝導体/絶縁体/*d*波超伝導体接合系。B. 絶縁体のバリアポテンシャルがない場合において左側から入射した電子的準粒子の運動。多重アンドレーエフ反射によって1サイクルで準粒子のエネルギーは $2eV$ 増加する。

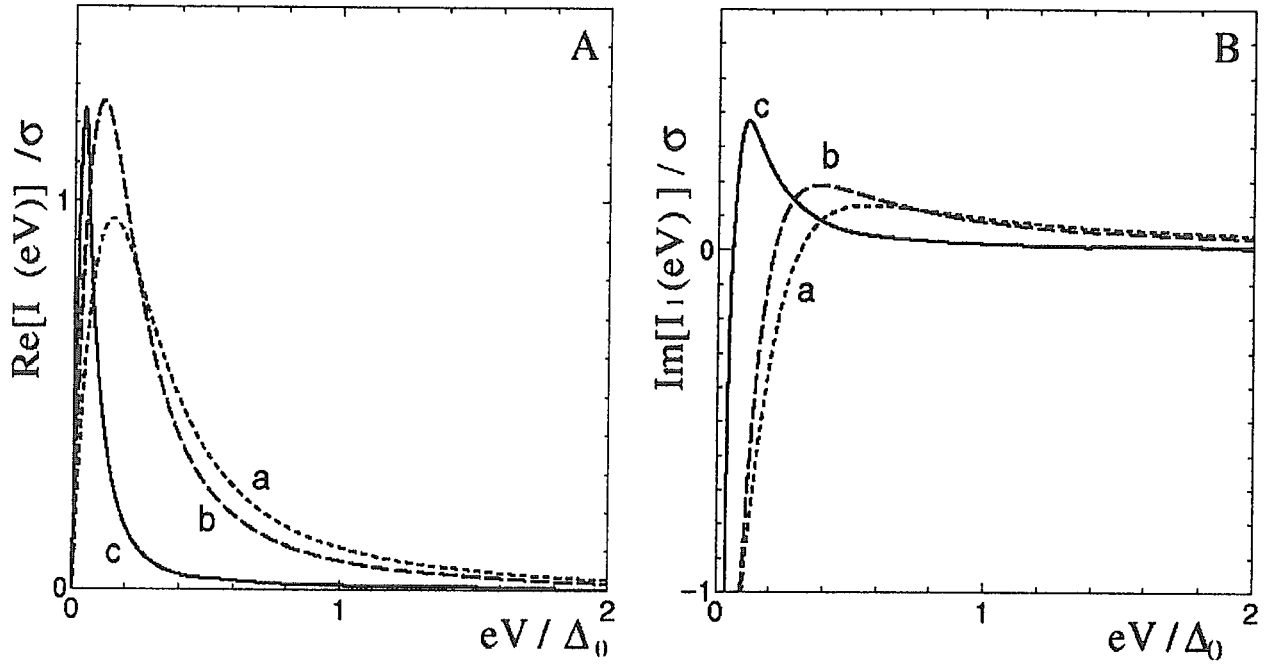


図2 絶対零度における *d* 波超伝導体の交流ジョセフソン電流の第1フーリエ成分のA. 実部とB. 虚部の γ 依存性。(a) $\gamma = 0.15$, (b) $\gamma = 0.1$, (c) $\gamma = 0.01$ 、バリアポテンシャルの強さは $Z = 5$ に固定してありトンネル極限に対応している。

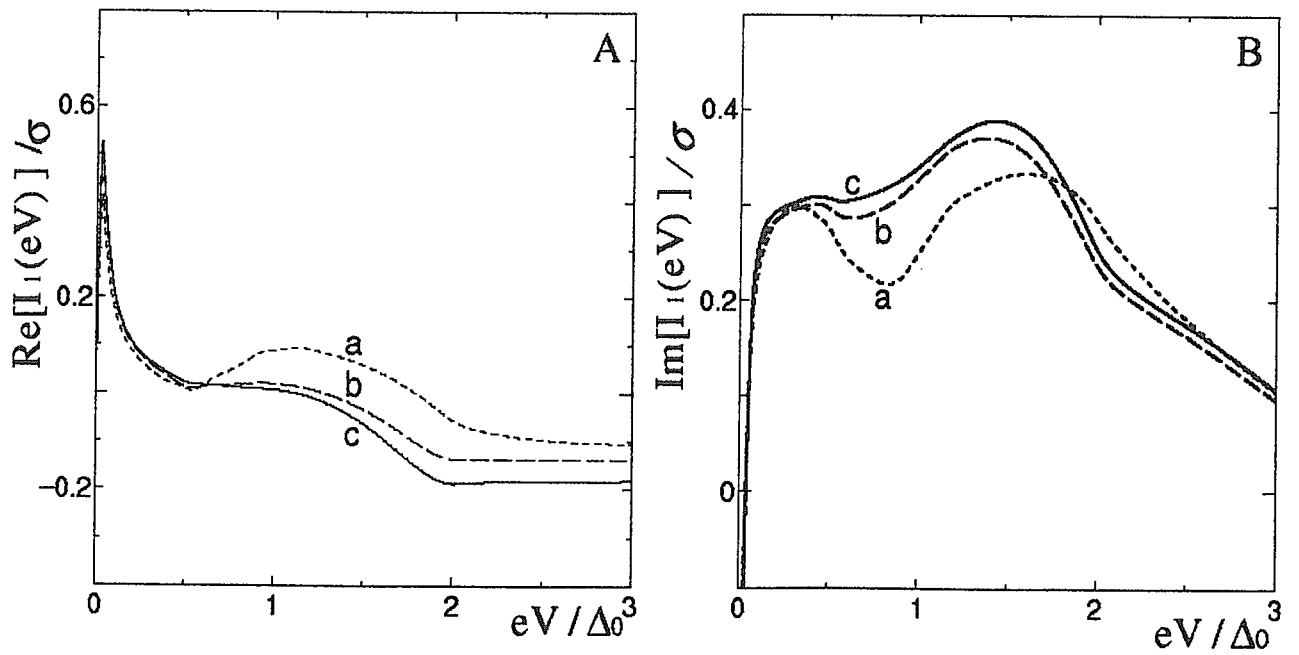


図3 絶対零度における *p* 波超伝導体の交流ジョセフソン電流の第1フーリエ成分のA. 実部、B. 虚部の Z 依存性。(a) $Z = 1$, (b) $Z = 3$, (c) $Z = 5$ 、 $\gamma = 0.01$ とした。

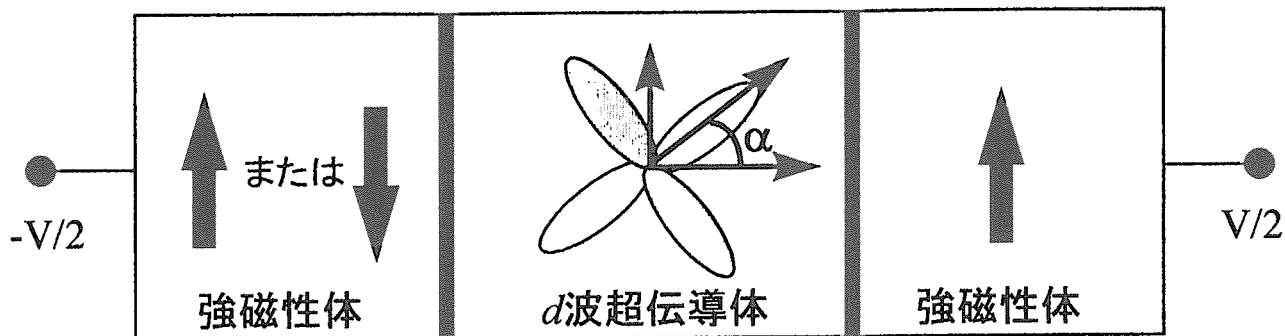


図4 強磁性体／絶縁体／*d*波超伝導体／絶縁体／強磁性体トンネル接合系。強磁性体の矢印は磁化の向きを表し、左側の強磁性体の磁化が下向きの場合が反強磁性型接合となる。2つの絶縁体のバリアポテンシャルの強さは等しいと仮定している。

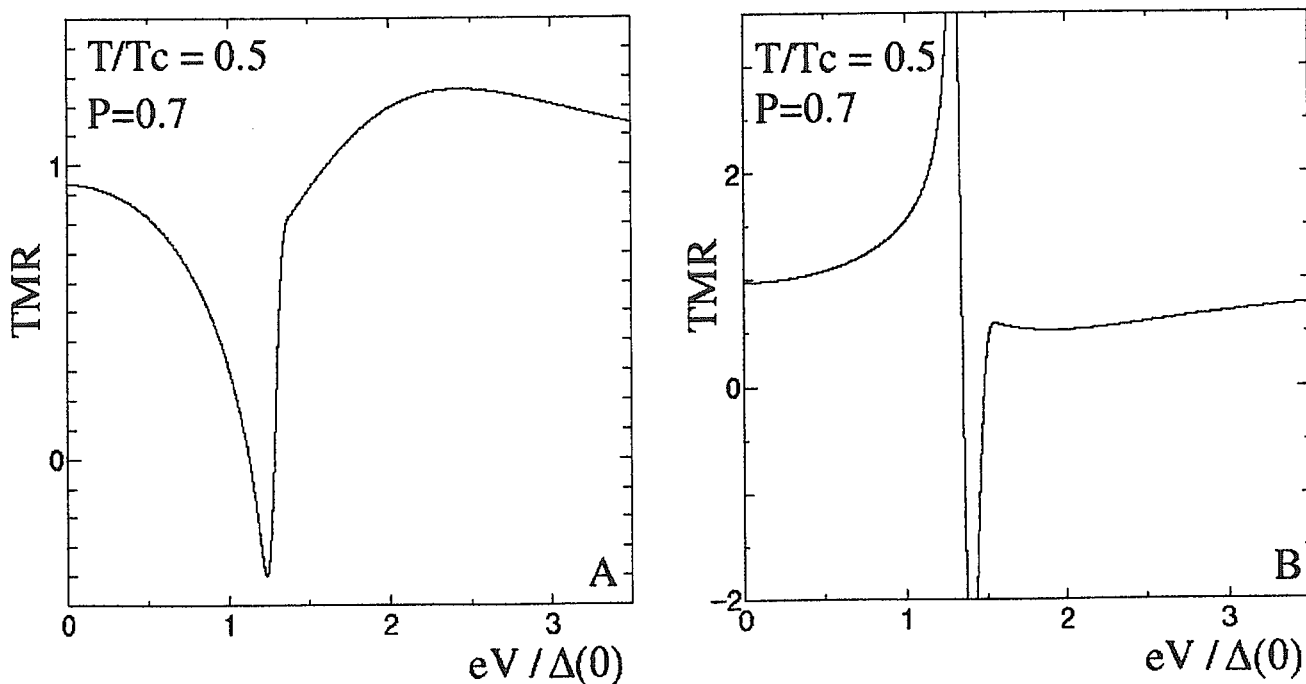


図5 $T/T_c = 0.5$ (T_c は転移温度) , スピン分極率 $P = 0.7$ における A. $\alpha = 0$, B. $\alpha = \pi/4$ の磁気抵抗効果。

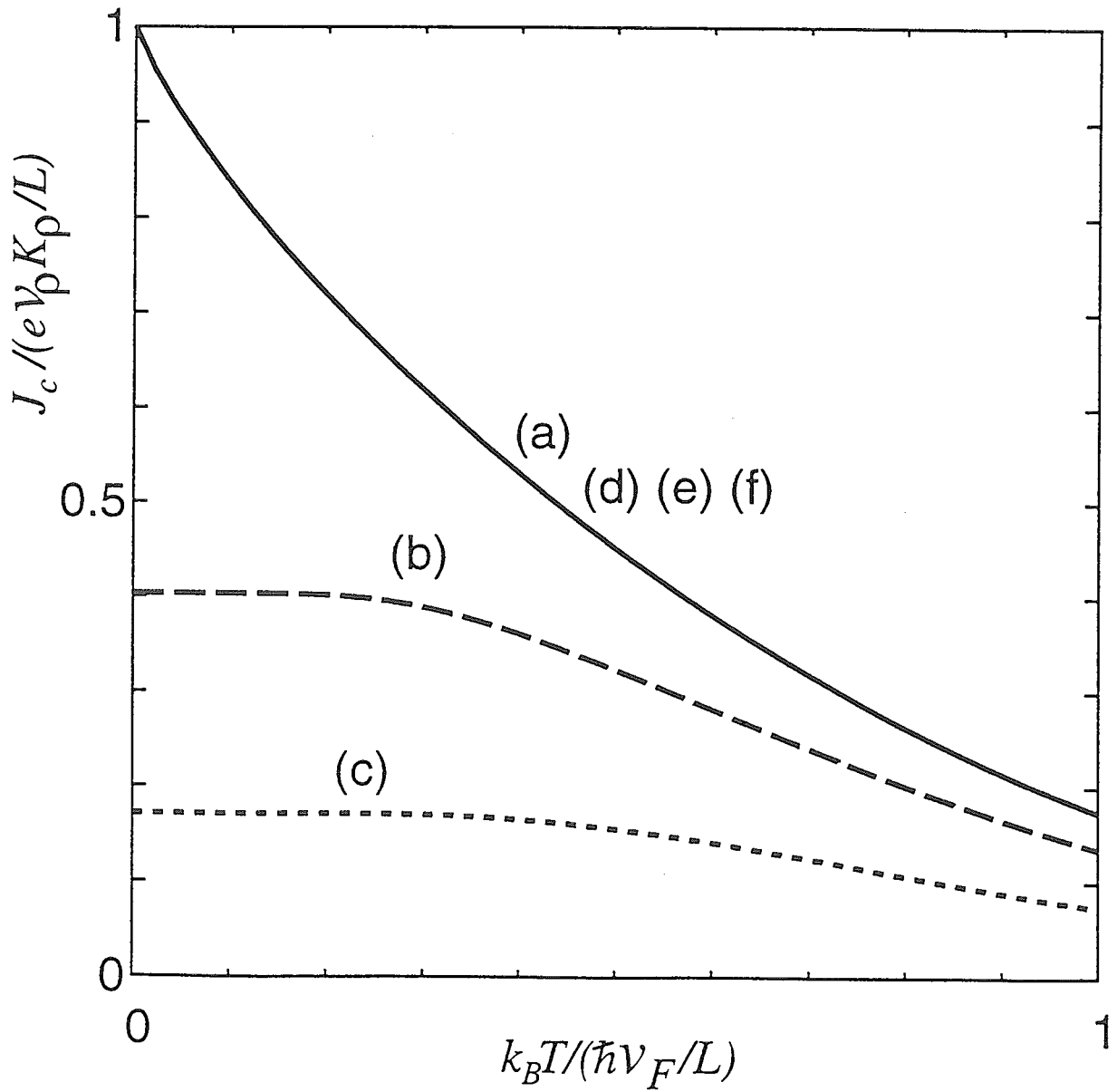


図6 超伝導体/Luttinger liquid/超伝導体接合系における Josephson 電流 J_c 。シングレット超伝導体の場合; (a) $Z = 0$, (b) $Z = 0.5$, (c) $Z = 1$, トリプレット超伝導体の場合; (d) $Z = 0$, (e) $Z = 0.5$, (f) $Z = 1$, $Z = 0$ において、双方の J_c は等しい値をとる。

5. 高温超伝導体・超伝導位相の巨視的量子効果

Macroscopic Quantum Effects of Superconducting Phase in High-Tc Superconductors

町田昌彦*, 小山富男**, 立木 昌***

Masahiko MACHIDA*, Tomio KOYAMA**, Masashi TACHIKI***

日本原子力研究所*, 東北大学・金属材料研究所**, 金属材料技術研究所***

発表代表者住所: 〒153 東京都目黒区中目黒2-2-54金材技研51号庁舎内

Tel: 03-5723-2517, Fax: 03-5723-2537, e-mail: mac@sugar.tokai.jaeri.go.jp

異方性の大きな層状高温超伝導体単結晶はc軸方向に積層した原子スケールの多重ジョセフソン接合系である。実際、その単結晶は、従来型のジョセフソン接合特性を示す他、原子スケールの多重接合系に由来した特有の振舞いを示すことも報告されている(固有ジョセフソン効果と呼ばれる)。中でも、c軸方向の電流・電圧特性で見られる多重ブランチ構造[1]とc軸方向に振動方向を偏局させたマイクロ波に対する共鳴現象[2]は、接合の原子スケールに起因した超伝導面の帯電効果によって理解できる[3]。

さて、本講演では、この層状高温超伝導体単結晶の固有ジョセフソン効果に対する巨視的量子効果について議論する。一般に、ジョセフソン効果は、超伝導位相のダイナミクスとして理解されるが、超伝導位相は、巨視的量と見なし古典の変数として扱われることが多い。これは、位相を時空間の変数として一意に定め、共役な量である粒子数は不確定としていることに対応している。こうして、古典的位相変数のダイナミクスとして、層状高温超伝導体(多重ジョセフソン接合系)が示す固有ジョセフソン効果の多くは、理解可能であるが、サンプルサイズを小さくしたり、測定温度を低温にした場合には、超伝導位相に対する量子効果が重要になると予想される。実際、メサ型のサンプルで、ab面方向のサンプルサイズを約 $1\mu\text{m}^2$ より小さくしていった場合、臨界電流密度値は、バルクなサンプルのそれより大きく減少し、しかも、低電圧領域においては、微細なクーパーペア一つ一つのトンネルに相当すると考えられるピーク構造が現れることがLatyshevらにより報告されている[4]。

本講演では、これらの現象を理解するための理論的取り扱いについて説明した後、数値シミュレーション結果を示す。以下、本研究において得られた結果を次に手短かに示す。

1) 超伝導位相に対する量子効果を調べるため、経路積分法を用いて超伝導位相の量子揺らぎに対する計算を行なった。この際、外部磁場が存在しない系を扱い、位相の縦の自由度のみに対する作用を出発点としたが、この作用は、位相を古典変数と見た場合のジョセフソン磁束のダイナミクスを記述する自由エネルギーと等価な系であることが分かった。(即ち、ジョセフソン磁束系では、磁束が量子化されるが、これは、位相の量子効果を記述する作用では、電束の量子化に相当している。)

2) 一定の輸送電流が流されている電流バイアスの条件や、一定電圧がかけられている電圧バイアス下での経路積分の計算を行なった。これらは、1)より輸送電流下及び、外部磁場下でのジョセフソン磁束系のダイナミクスと見る事ができるため、理論的及び数値シミュレーションの結果は、容易に理解可能であることが分かる。

参考文献

- [1] R.Kleiner, F.Steinmeyer, G.Kunkel, P.Muller, Phys.Rev.Lett. 68,2394(1992).
- [2] Y.Matsuda, M.B.Gaifullin, K.Kumagai, K.Kadowaki, T.Mochiku, Phys.Rev.Lett. 75,4512 (1995).
- [3] M.Machida, T.Koyama, and M.Tachiki, Phys.Rev.Lett. 83 ,4618(1999).
- [4] Y.I.Latyshev, S.J.Kim, and T.Yamashita, JETP.Lett. 69,84(1999).

6. 高温超伝導体のジョセフソンプラズマと c 軸フォノンの理論

Theory for the Josephson Plasma and the *c*-axis optical phonons
in High- T_c Superconductors

小山富男 (Tomio Koyama)

tkoyama@imr.tohoku.ac.jp

大きな異方性を持つ高温超伝導体では、ジョセフソンプラズマと c 軸光学フォノンが観測される。本講演では、c 軸光学フォノンを考慮したジョセフソンプラズマの微視的量子論を提案する。

トンネル効果で結合した層状超伝導電子系を考える。この系に電荷密度、及び、電流密度のゆらぎが励起されるとして、電磁場との相互作用も考慮する。この場合、励起される電磁場のモードは3成分となるが、このうち、一番低いエネルギーを持つ励起モードがジョセフソンプラズマと解釈される。このプラズマモードは、層に平衡に伝播する場合は、純粋な横電磁場モード、層に垂直に伝播する場合は、純粋縦電場モードとなるが、それ以外の一般の方向に伝わる場合は、縦成分と横成分が混成したモードとなっている。プラズマは、固体内の素励起の一種であり、本来量子論的に扱われるべきものであるが、縦成分と横成分が混成する異方的系のプラズマに対しては、これまで量子論的定式化は全く行われてこなかった。高温超伝導体のように、プラズマ準位が極めて低いエネルギー領域に位置している場合、プラズマは種々の物理量に輻射補正を与える可能性がある。このような輻射補正を計算するためにはプラズマの量子論が必要となる。

ジョセフソン効果は、2次のトンネル過程で取り入れることができる。そこで、1次元のトンネル接合列モデルを用いて、トンネルポテンシャルの2次摂動の範囲で、この系のフォトンの自己エネルギーを計算し、フォトンの Green 関数を求めた。誘電関数は、遅延フォトン Green 関数で表現できるので、我々の理論でこの系の動的誘電関数を任意の波数で計算可能となった。本講演では、誘電関数に対する計算の結果を示し、ジョセフソン

プラズマ振動数の温度変化を示す。特に、プラズマ励起に対する準粒子トンネルの効果を議論する。

高温超伝導体のc軸光学フォノンが、超伝導と強く結合していることが知られている。この現象を理解するために、c軸光学フォノンを取り入れて理論の拡張を行った。我々の理論では、フォノンが電磁場、及び、トンネル電子と相互作用することを仮定する。超伝導状態では、電子系は2バンドになるため、2次のトンネル過程でc軸光学フォノンを放出吸収してバンド間遷移を行うことが可能になる。この過程の存在により、超伝導状態でフォノンは不安定化する。この効果は、光学伝導度に現れるフォノンピークのブロードニングとして観測されることが期待される。本講演では、フォノン効果を取り入れて導出した誘電関数から求めた光学伝導度を示し、フォノンピークの温度変化を議論する。

7. 高温超伝導磁束格子融解相転移における点欠陥の役割

Role of point pins in flux-line-lattice melting transition of high- T_c superconductors

科学技術庁金属材料技術研究所 野々村 禎彦、胡 曉

高温超伝導磁束格子融解は近年精力的に研究され、 c 軸に平行な磁場をかけた場合、この現象が熱力学的な1次相転移で記述されることは既に確立している。また、この相転移を担う励起は磁束線の entanglement である [1] ことも、我々の大規模数値計算で示された。

しかし、実験で得られるこの系の相図は、pure系の理論予測よりもはるかに複雑である。これは、現実の物質では点欠陥が本質的な役割を果たしているためだと考えられている。不純物を含む高温超伝導磁束系では、vortex glass 相と呼ばれる新しい相が存在することは、ランダムポテンシャル中の Ginzburg-Landau モデルの理論解析 [2] で知られている。また低温低磁場領域では、Bragg glass 相という準長距離秩序を持ち、Bragg peak を示す相が存在する [3] ことが指摘されている。

3次元 frustrated XY モデルのモンテカルロシミュレーションという、我々がこれまで用いてきた手法 [4, 5, 1] に僅かな変更を加えるだけで、点欠陥に起因する磁束格子融解転移の定性的な変化を再現できる。今回のモデルは、以下のハミルトニアンで記述される：

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j \in ab \text{ plane}} J_{ij} \cos(\varphi_i - \varphi_j - A_{ij}) - \frac{J}{\Gamma^2} \sum_{i,j || c \text{ axis}} \cos(\varphi_i - \varphi_j),$$

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \mathbf{A}^{(2)} \cdot d\mathbf{r}^{(2)}.$$

ここで φ_i は超伝導秩序パラメータの位相成分を表し、境界の有限サイズ効果を減らすために全方向に周期的境界条件を課す。ここでは、1格子あたりの平均磁束線数は $f = 1/25$ 、異方性定数は $\Gamma = 5$ に取った。このモデルにおける磁束線の有無はプラケットごとに定義されるので、点欠陥はプラケットの結合定数を確率 p で $J_{ij} = bJ$ ($0 < b < 1$) と弱めることで導入した。それ以外の ab 面内の結合定数は $J_{ij} = J$ で与えられる (図1)。本講演では、 $b = 0.5$ に固定し、 p の値を変えた時の結果を報告する。

シミュレーションは、 $L_x = L_y = 50$, $L_c = 40$ の系を用いて行った。このサイズは pure系 ($p = 0$) の磁束格子融解転移を記述するには十分であり、pure系の融解温度は $T_m = 0.3525 J/k_B$ である。平衡化に必要なシミュレーション時間は、pure系でも転移温度近傍では増加するが、点欠陥を含む系ではさらに大きくなる。しかし、このモデルの乱れは結合定数の大小だけで、フラストレーションの入り方は pure系と変わらず、また点欠陥濃度も $p = 1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ と小さい範囲のみ扱えばこのパラメータ領域では十分なので、シングルスピンプリップアルゴリズムでも、系の平衡化は可能である。典型的な計算時間を表1に示した。

(1) vortex liquid-Bragg glass 相境界における振舞

$p = 0.001$ での計算結果を例として示す。相境界で、 c 軸方向の helicity modulus が不連続に零になり、entangleした磁束線の割合が急激に増加し、比熱が δ 関数的なカスプを持ち、pure系と定性的に同じ1次相転移を示す (図2)。理論予想 [3] 通り、Bragg glass 相では構造因子に三角格子に対応する Bragg pattern も見られた。融解温度が $T_m = 0.340 J/k_B$ まで下がるのが pure系との違いである。

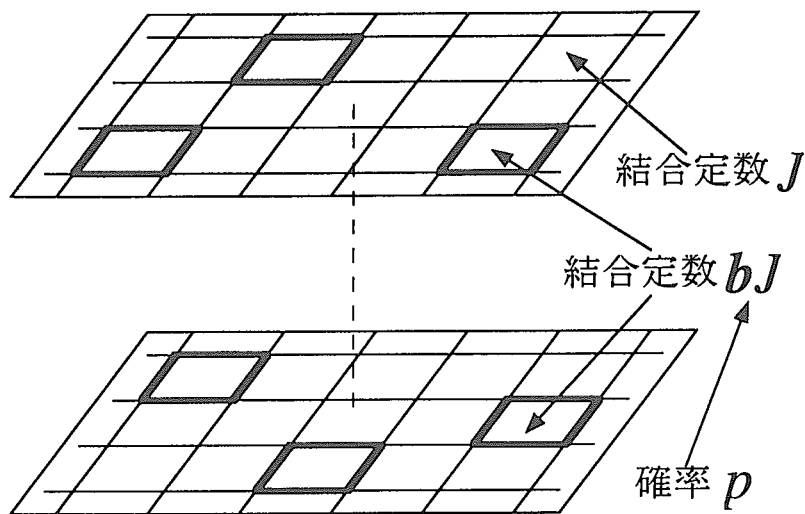


図 1: 点欠陥の導入法概念図。

表 1: 相図の推定に用いた、典型的なモンテカルロステップ数。

計算箇所	平衡化	測定
vortex liquid-Bragg glass 相境界	6×10^6 MCS	3×10^6 MCS
vortex liquid-vortex glass 相境界	30×10^6 MCS	10×10^6 MCS
vortex glass-Bragg glass 相境界	10×10^6 MCS	10×10^6 MCS

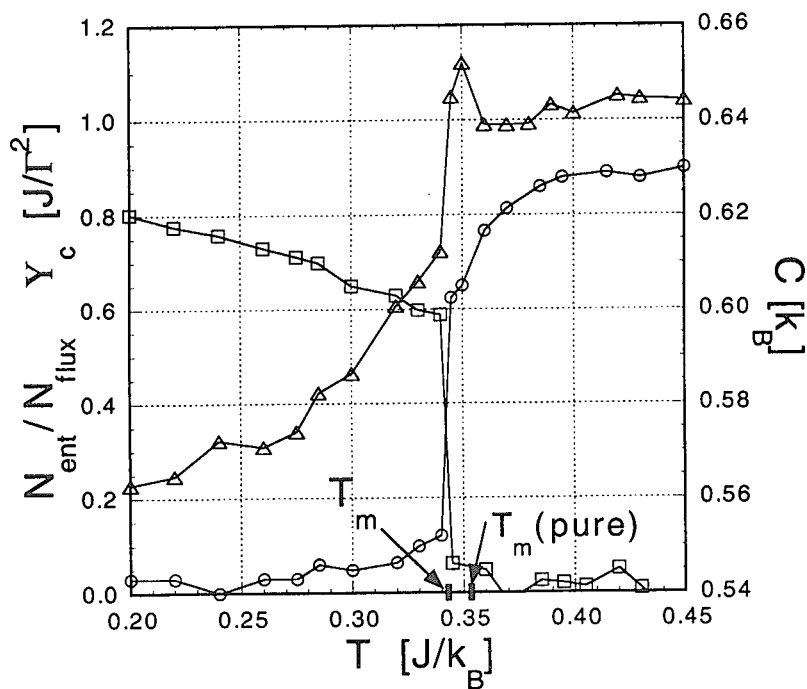


図 2: $p = 0.001$ の系における、vortex liquid-Bragg glass 相境界近傍の物理量の温度依存性。
 □: c 軸方向の helicity modulus、○: entangle した磁束線の割合、△: 比熱。

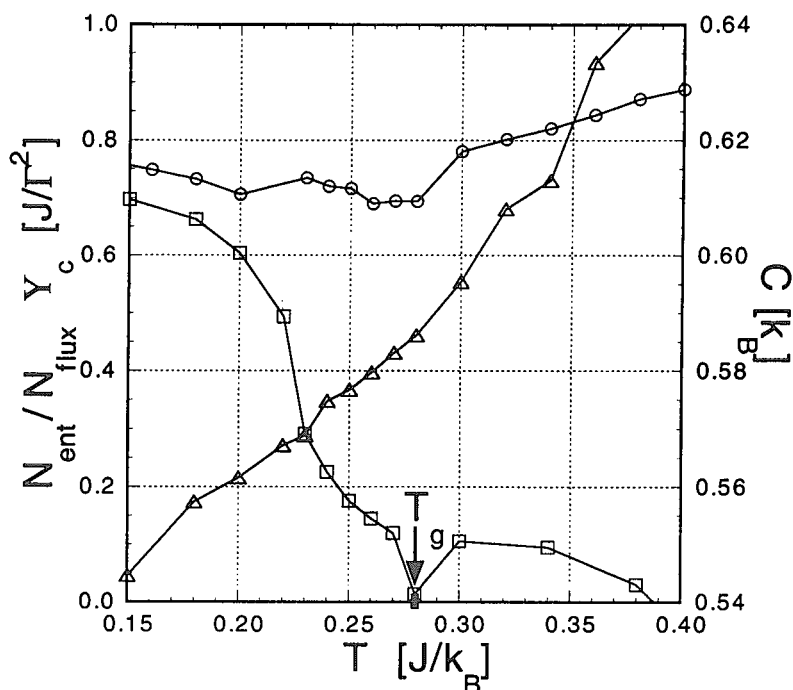


図 3: $p = 0.01$ の系における、vortex liquid-vortex glass 相境界近傍の物理量の温度依存性。
 □: c 軸方向の helicity modulus、○: entangle した磁束線の割合、△: 比熱。

(2) vortex liquid-vortex glass 相境界における振舞

$p = 0.01$ での計算結果を例として示す。相境界で、 c 軸方向の helicity modulus はグラス転移温度 $T_g = 0.28 J/k_B$ に向かって連続的に零になり、entangle した磁束線の割合は vortex glass 相でも vortex liquid 相とほとんど変わらず、転移点近傍の比熱にも特徴的な振舞は見られない (図 3)。vortex glass 相における Bragg pattern は、短距離秩序に対応する ring が濃くなるだけで、磁束格子に対応する構造は見られない。以上の結果は、Bragg glass 相に近い $p = 0.003$ の場合でも、臨界領域が狭くなる以外は変わらない。この場合のグラス転移温度も $T_g = 0.285 J/k_B$ で、点欠陥濃度への依存性は小さい。

(3) vortex glass-Bragg glass 相境界における振舞

温度を固定して p を変化させると、 c 軸方向の helicity modulus の値に相境界で目立った変化はないが、entangle した磁束線の割合は vortex glass 相に入ると増える。ただしこの変化は、vortex liquid-Bragg glass 相境界ほど急激ではない。比熱に関しては、緩和時間の長さに応じた長時間測定を現在行っている。三角格子に対応する Bragg pattern が相境界で突然消失する振舞は 1 次の融解相転移を示唆しているが、さらなる計算で確認する必要がある。

以上の結果と、これ以外の温度・点欠陥濃度領域におけるシミュレーション結果を総合した点欠陥濃度-温度相図を図 4 に示した。この相図の形状は、磁場-温度相図の形状とほぼ同じになるものと思われる。

本研究における数値計算は、科学技術庁金属材料技術研究所の計算材料シミュレーター (NEC SX-4) を用いて行った。

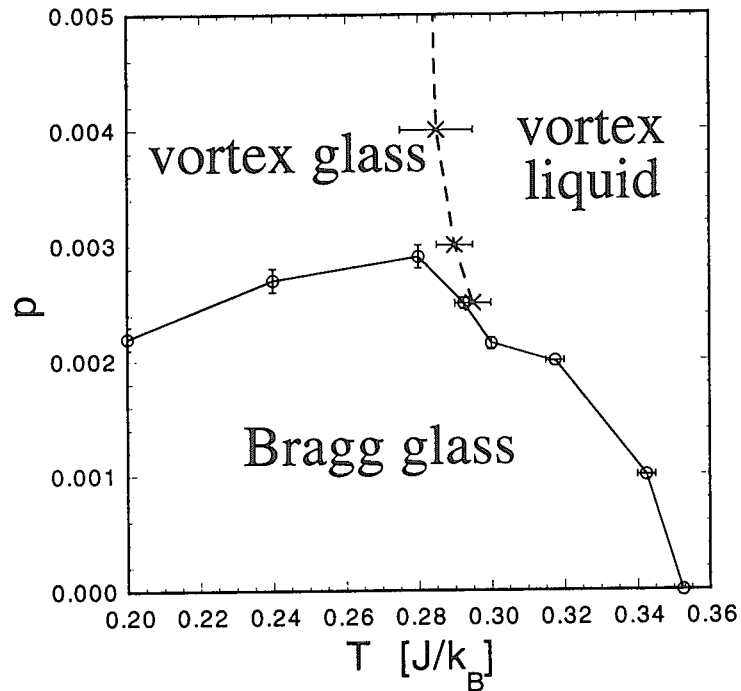


図 4: 高温超伝導磁束系の点欠陥濃度-温度相図。vortex liquid-vortex glass 相境界と vortex glass-Bragg glass 相境界は、まだ誤差が大きく暫定的。

参考文献

- [1] Y. Nonomura, X. Hu, and M. Tachiki, Phys. Rev. B **59**, R11657 (1999).
- [2] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse, Phys. Rev. B **43**, 130 (1991).
- [3] T. Giamarchi and P. Le Doussal, Phys. Rev. B **52**, 1242 (1995); **55**, 6577 (1997).
- [4] Y. -H. Li and S. Teitel, Phys. Rev. Lett. **66**, 3301 (1991); Phys. Rev. B **47**, 359 (1993).
- [5] X. Hu, S. Miyashita, and M. Tachiki, Physica C **282-287**, 2057 (1997); Phys. Rev. Lett. **79**, 3498 (1997); Phys. Rev. B **58**, 3438 (1998).

8. 点欠陥を導入したBSCCOの磁束状態：コンピュータ・シミュレーション

Vortex State of BSCCO with Random Point Defects: Computer Simulation

菅野量子、小野木敏之、平田和人*、立木昌*

(株)日立製作所 基礎研究所、*科学技術庁 金属材料技術研究所

R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata*, and M. Tachiki*

Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd., *National Institute for Metals, STA

email: sugano@harl.hitachi.co.jp, onogi@harl.hitachi.co.jp, nrimarie@nrim.go.jp, tachiki@kkjj.crest.jst.go.jp

十分クリーンな高温超伝導体では、低温側で安定なアブリコソフ磁束線格子が、高温側でパンケーキ渦のガス状態へと一次転移を示す。その融解転移温度では、面内の三角格子秩序と面間の磁束線秩序が同時に消失することが実験的にも理論的にも確立してきた[1]。

一方、ランダムな乱れ(欠陥)を導入した場合には、従来の Fisher-Fisher-Huse の理論によると、低温相は三角格子の長距離秩序が完全に消失した「渦糸ガラス」相に置き変わり、このガラス相が2次転移により「渦糸液体」相へと熱融解するとされる[2]。しかし、異方性が極端に大きい $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO) においては、酸素欠損等のランダムに導入された点欠陥はパンケーキ渦を面内でピン止めするとともに、磁束線のc軸方向(面間)のゆらぎをも強く促進する。このため、乱れによって誘起される磁束格子の不安定化が面内と面間で同時に起こるかどうかは自明ではない。とくに、三角格子の”準”長距離秩序が残ったブラッグガラス相[3]や、磁束固体相内でのデピンニング転移や一次転移線より上の新たな転移線(“Txライン”)[4]、2段階の融解転移の可能性[5]などを含め、多くの新しい問題がBSCCOに関して議論されており、BSCCOの磁束状態はかなり複雑なものとなることが示唆されている。

我々は、BSCCOの磁氣的相図(磁場 $B \parallel c$ 軸, $T_c = 85\text{K}$) に点欠陥が及ぼす影響を定量的に明らかにするため、Lawrence-Doniachモデルに基づくモンテカルロ・シミュレーションを行なった。計算手法は、柱状欠陥を扱った Ref. 6 とほぼ同様であるが、今回は半径 $c_0 = 10\text{\AA}$ 、高密度 7×10^{11} (面内密度 $16 \text{ Tesla}/\Phi_0$) の点欠陥を3次的にランダムにばらまいた。個々のピン止めエネルギーは、 $U_p(T) = U_0 \ln[1 + (c_0/\sqrt{2}\xi_{ab}(T))^2]$ で与えた ($U_0/k_B = 2500, 1500, 625\text{K}$)。広範囲の磁場・温度領域にわたり、面内の三角格子秩序に対応するブラッグピーク強度、パンケーキ渦の平衡位置からの面内ゆらぎ $\Delta r_{xy} = \langle |r_{i,z} - r_{i,z}^{\text{ave}}|^2 \rangle_{i,z}^{1/2} / a_0$ 、試料を貫く磁束線の横方向への広がり度合(wandering 長) $\Delta r_{zz} = \langle |r_{i,z} - (r_{i,z}^{\text{ave}})_z|^2 \rangle_{i,z}^{1/2} / a_0$ (図1)などを計算した (a_0 :平均の磁束間隔)。その結果として得られた磁氣的相図の例を図2に示す。

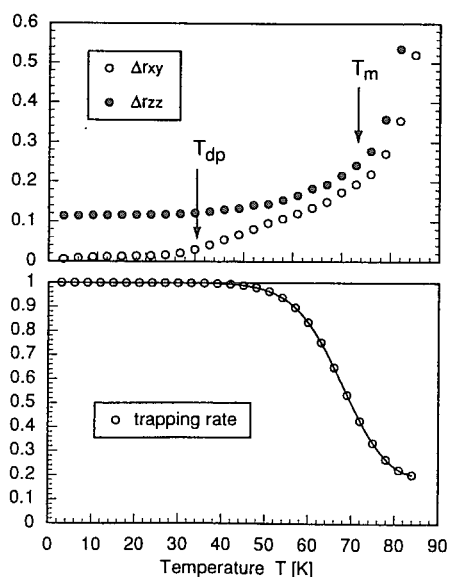


図1. Δr_{xy} 、 Δr_{zz} 、及び渦糸の欠陥捕捉率の温度変化 ($B = 200\text{G}$, $U_0/k_B = 2500\text{K}$)

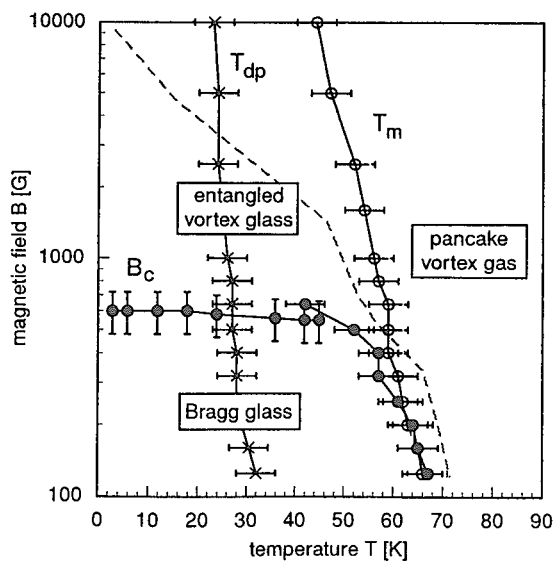


図2. 点欠陥を有するBSCCOの磁氣的相図 (シミュレーション結果: $U_0/k_B = 2500\text{K}$)

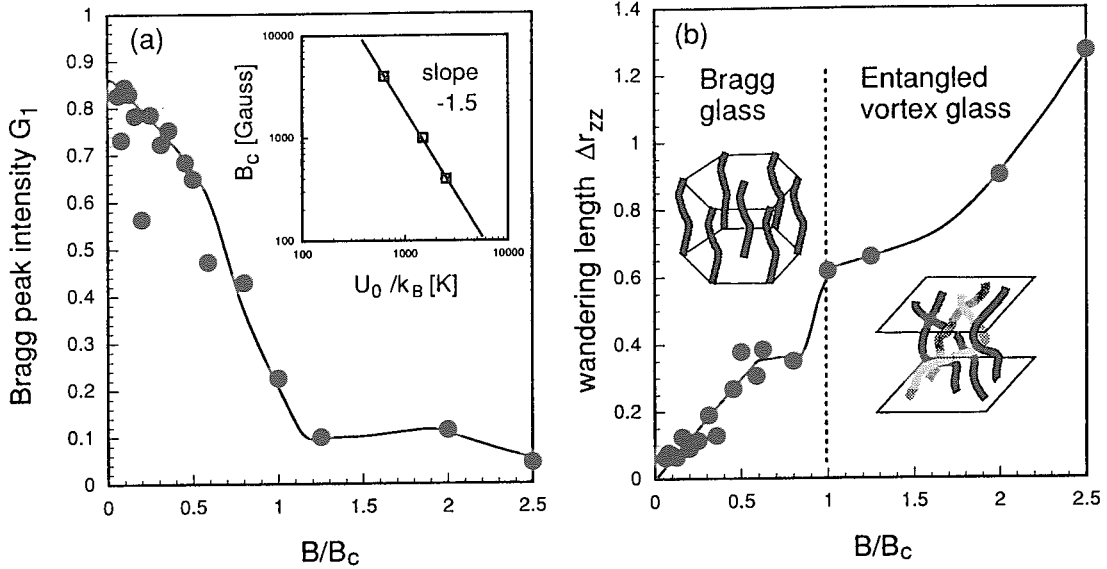


図3. (a)ブラッグピーク強度、(b) 磁束線の拡がり度合の磁場依存性 ($T = 3\text{K}$, $U_0/k_B = 625\text{K}$)

a) 温度依存性

図2において、低磁場側のブラッググラス (BG) または高磁場側の渦糸グラス (VG) は、まず、30K 付近の低温でパンケーキ渦が欠陥からのデピンニング (T_{dp}) を起こし、その後より高温側で、パンケーキ渦のガス (PG) へと融解 (T_m) する2段階転移の様相を示す。デピンニング線 T_{dp} は、磁場軸に対してほぼ平行である。また、欠陥のピン止めエネルギー U_0 を変えた計算から、 T_{dp} は U_0 に対してほぼ比例することを見出した。このデピンニング転移は要素ピンの効果であると考えられる。

b) 磁場依存性

次に、低温側での BG-VG 相境界では、図3に示したように、ブラッグピークが消失する磁場 B_c 近傍で Δr_{zz} が急激な増大 (跳び) を示し、高磁場側では膜厚サイズとともに Δr_{zz} が顕著に増大することを見出した。このことは、高磁場側の渦糸グラス相への転移は、ブラッググラスから、磁束線が c 軸方向に沿って絡み合った状態 (entangled vortex glass) [7] への不連続転移であることを強く示唆している。ごく最近、磁束固体相でのジョセフソンプラズマ共鳴測定により、磁化のセカンドピーク磁場近傍で面間コヒーレンスが急激に減少することが観測 [8,9] されており、シミュレーション結果はその実験事実とコンシステントである。また、シミュレーションによれば、低温での B_c の値はピン止めエネルギーの大きさに強く依存し、 $B_c(T \approx 0) \propto 1/U_0^n$ ($n \approx 3/2$) の関係にあることがわかった。これらの結果から、低温で温度軸に平行な B_c ラインは、系の異方性による (3次元から2次元への) 次元クロスオーバー・ラインではなく、系の乱れが原因となって起こる磁場誘起型の相転移線であることを示している。

c) 相図のユニバーサリティ

上記で示したように、渦糸相図における各相境界の位置はピン止めエネルギー U_0 によって大きく異なる。しかしながら、興味深いことに、温度を $T/U_p(T)$ 、磁場を $B/B_c(T=0)$ でスケールすると、図4のように3つの相境界 (BG-PG、BG-VG、VG-PG)、及びデピンニングラインそれぞれが、ユニバーサルに近い曲線に乗ることを見出した。現時点では、このユニバーサリティが厳密か近似的なのか不明であるが、このようなスケールングにより、ランダムな点欠陥を有する BSCCO の渦糸相図を定量的・統一的に解釈できる可能性がある。

d) 磁束線の繋ぎ替え効果

我々のモンテカルロ計算では、2つの磁束線の間で、面間のパンケーキ渦をつなぐジョセフソンストリングを繋ぎ替える効果も採り入れている。この磁束線の cutting and reconnection が起こるオンセット T_{cr} は、相図上では図2の破線で示した位置にあり、これより高温・高磁場側では、磁束線は “superentangle” した状態、あるいは隣合う面間で完全に “decouple” した状態にあると考えられる [10]。従って、とくに高

磁場側 ($B > B_c$) で $T_{cr} < T < T_m$ の温度領域では、面内の電気抵抗がゼロ ($\rho_{ab} = 0$) にもかかわらず面間の電気抵抗が有限に残る ($\rho_c > 0$) ような磁束状態が存在する可能性がある。

なお、本研究は平成11年度計算科学技術ソフトウェア研究開発（日本原子力研究所計算科学技術推進センター）の下で実施された。

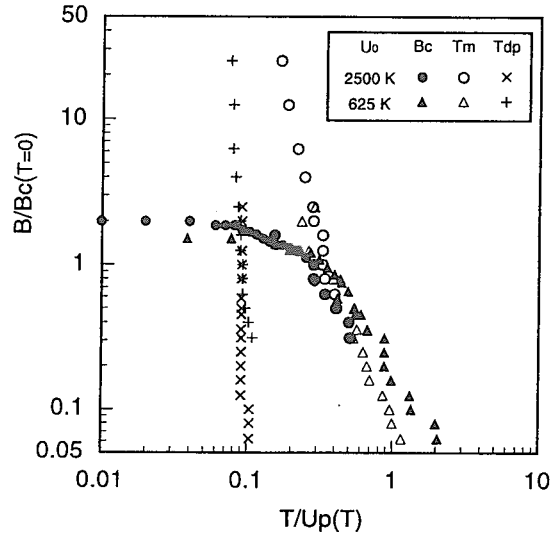


図4. 相図のユニバーサリテイ

参考文献

1. X. Hu, S. Miyashita, and M. Tachiki Phys. Rev. B **58**, 3438 (1998) and reference therein.
2. D. S. Fisher, M. P. W. Fisher, and D. Huse, Phys. Rev. B **43**, 130 (1991).
3. T. Giamarchi and P. Le Doussal, Phys. Rev. B **52**, 1242 (1995).
4. D. T. Fuchs, E. Zeldov, T. Tamegai, S. Ooi, M. Rapport, and H. Shtrikman, Phys. Rev. Lett. **80**, 4971 (1998).
5. T. Blasius, Ch. Niedermayer, J. T. Tallon, D. M. Pooke, A. Golnik, and C. Bernhard, Phys. Rev. Lett. **82**, 4926 (1999).
6. R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata, and M. Tachiki, Phys. Rev. Lett. **80**, 2925 (1998).
7. D. Ertaş and D. R. Nelson, Physica C **272**, 79 (1996).
8. T. Shibauchi, T. Nakano, M. Sato, T. Kisu, N. Kameda, N. Okuda, S. Ooi, and T. Tamegai, Phys. Rev. Lett. **83**, 1010 (1999).
9. Y. Matsuda (private communication); Y. Matsuda, M. B. Gaifullin, N. Chikumoto, J. Shimoyama, and K. Kishio, talk at JPS Meeting (Sep. 24, 1999).
10. G. W. Crabtree and D. R. Nelson, in *Physics Today* (April, 1997), p. 38, and reference therein.

9.

講演題目 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ への重イオン照射効果
 英文題目 Effect of Heavy-Ion Irradiation on Single Crystalline $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

所属・氏名 科学技術庁 金属材料技術研究所 平田 和人、竹屋 浩幸
 東京大学物性研究所 柴田 明德、井澤 公一、松田 祐司
 東京工業大学理学部 坂田 英明、西田 信彦
 エコールポリテクニーク Marcin Konczykowskii

e-mail nrimarie@nrim.go.jp

1. はじめに

Re-Tr-B-C (Re = rare earth elements, Tr = transition metal elements) 系結晶は最近になって発見された物質であり、金属間化合物の中で最も高い超伝導転移温度を示す物質が含まれている。また、Re-Tr-B-C 系結晶は Re 元素を磁性元素に置き換えることで磁性と超伝導とが共存する系となり、これまで未解決であった磁性と超伝導の解明に向けて拍車がかかった。特に、 $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 系結晶は単結晶の作製が活発に行われ、その発見から 5 年が経過した現在まで種々の測定がなされ、超伝導機構の解明のみならず、磁束線状態の特異な性質が解明されつつある。 $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶は主にフラックス法で作製されているが、金材研竹屋等により TSFZ 法を用いた大型単結晶の作製が可能であることが見出されて以来、大型単結晶を必要とする中性子散乱実験などに有用されている。

$\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶への重イオンによる照射効果は以下の述べる 3 つの点で興味を持たれる。その効果の一つは $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の磁気的な性質への影響である。 $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶についてはこれまで小傾角中性子散乱により磁束線の分布が低磁場での六方晶構造から高磁場での正方晶へと変化してすることが判明している。磁場増加とともに磁束線構造が変化する様子は共同研究を行っている東京工業大学（西田研究室）にて STM 観察が行われ、確認されている。磁束線構造は特徴的な磁場で歪んだ正方晶となり、高磁場領域ではこの構造が維持される (submitted to PRL, H. Sakata, *et al.*)。特徴的な磁場は磁場印加方向の、単結晶の超伝導の異方性により決まり、定量的な解釈は Kogan 等により行われている。この磁束線構造が柱状欠陥が導入された場合、どのように変化するかを観測することが研究の目的の一つである。これと関係して、 $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶は第二臨界磁場付近にピーク効果を示すことが知られており、柱状欠陥を導入することでピーク効果の原因を探ること、そして、柱状欠陥を導入した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶で観測された $B_0/3$ (B_0 : 柱状欠陥密度とのマッチング磁場) に出現するような新たなピーク効果が発現するのかが確認し、解明することが第二の目的である。さらに、 $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶はクリーンな超伝導体として知られており、ドハースアルフェン効果が出るのも準粒子の平均自由行程が超

伝導のコヒーレント長に比べ長いためであるとされている。従って、磁場中の準粒子は規則的な磁束線構造を反映して、ブロッホ状態となり、状態密度も連続的となる。ところが、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の磁場中比熱測定によると、 C/T は $(H)^{1/2}$ に比例する結果が得られており、この原因が磁束線コアの収縮(Krammer-Pesch 効果)によるものであると東大物性研野原等(J.Phys. Soc. Japan, 68(1999)1078)は主張している。これまで Krammer-Pesch 効果は間接的にその存在が示唆されているだけで直接的な測定例はない。規則的な磁束線構造に柱状欠陥を導入しその規則性を乱すことによって、準粒子の電子状態がどのような影響を受け、比熱測定にどのような変化をもたらすのかを調べるのが第三の目的である。

我々は以上述べたことを念頭に置き研究を進めており、途中経過ではあるがこれまでの柱状欠陥の磁気的な性質への影響とは違った観点から測定結果について報告する。

2. 測定試料作製と実験方法

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶は金材技研竹屋主任研究官により TSFZ 法を用いて作製された。柱状欠陥の導入には単結晶インゴットから結晶の方位を X 線により定め、矩形状に切り出し、表面を酸処理した後、厚さ約 200 ミクロンに研磨し鏡面とした試料を用いている。柱状欠陥の導入はフランスカーンにある GANIL にて 5.8 GeV のエネルギーの Pb イオンを用いている。このエネルギーでは試料 100 ミクロン以上の深さまで柱状欠陥が生成されており、以下の測定には 200 ミクロンの厚さを 100 ミクロンに研磨した試料を用いている。これらの試料の超伝導特性は超伝導転移温度が 14.1 K で 0.2 K 以内の超伝導転移幅を示し、非常に均一性の良い高品質な単結晶である。また、これらの試料は重イオン照射後も超伝導転移温度、転移幅とも照射前の試料と殆ど同じ値を示し、第二臨界磁場付近で鋭いピーク効果を示し、これらの試料を用い、磁化測定を SQUID (Quantum Design 社製)、比熱測定を MLHC12H(Oxford 社製)にて金材研で行い、30 GHz の磁場中表面抵抗を物性研にて行っている。

3. 測定結果

3-1. 電子状態について 比熱測定の結果では柱状欠陥の有り成しに係わらず、 C/T は $(H)^{1/2}$ に比例する結果が得られているが、磁場中マイクロ波表面抵抗測定では磁束線コアからの電子状態密度の寄与は磁場 H に比例する結果が得られている。これらの結果からすると、野原等が主張する磁束線コアの収縮によって電子状態密度が磁場の増加とともに変化することとは相反し、寧ろ、コア外の電子状態密度の影響により C/T の磁場依存性が生じているものと推測される。柱状欠陥によりコア外の電子状態密度も変化しているはずであるが、柱状欠陥の存在は殆ど影響していな

いことから、磁束線コア間の相互作用等が影響しているものと予想される。今後、これらを解明し、柱状欠陥の超伝導状態の電子状態への影響を明らかにしていく予定である。

3-2. ピーク効果 YNi₂B₂C 単結晶は V₃Si, CeRu₂ 単結晶に見られるような、第一臨界磁場を越えると一旦可逆になり第二臨界磁場付近で鋭いピーク効果を示す。また、超伝導転移温度付近に近い温度、磁場領域で磁束線格子融解現象を示すことが報告されている。即ち、YNi₂B₂C 単結晶では YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶に見られるような、磁場の増加、温度の現象とともに磁束線格子融解から磁束線グラス転移へと磁気的な相境界が変化していく様子が観察される。YNi₂B₂C 単結晶の利点はこの現象が比較的低磁場で起こり、磁束線相境界を解明する上で格好の材料と言える。磁束線格子融解から磁束線グラス転移へと移る磁場、温度は欠陥の密度、ピンニング力等に依るものと予想されるが、定量的な議論はもとより定性的な理解にも至っていない。これらを解析するために人工的に制御された柱状欠陥を導入し、磁化測定により解明を試みている。 $B\phi = 1, 2$ テスラの試料を作製し、磁化測定による予備的な結果では磁束線格子融解磁場は欠陥密度の増加と共に低磁場側にシフトし、磁束線グラス転移線が低磁場側へ延びていく傾向が観測されている。また、臨界電流密度を磁化測定から見積もると、 $B\phi = 2$ テスラの試料では2テスラ付近に極大値を示し、欠陥へのピンニングが大きく効いていることが確認されている。 $B\phi = 1$ テスラの試料ではその傾向が見られず、可逆領域が消滅し、第二臨界磁場付近でピーク効果が顕著に現れている。現在、これらの現象を解析し、柱状欠陥による磁束線相の解明を行っているところである。

3-3. 新しい磁束線相の出現 柱状欠陥の導入により Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} 単結晶で観測された $B\phi/3$ に出現する新たなピーク効果が YNi₂B₂C 単結晶においても現れるかどうかに興味がある。これは理論的に未解決な問題であり、また、YNi₂B₂C 単結晶のように磁束線が磁場の増加とともに六方晶から変形した正方晶へと変化し、このとき、柱状欠陥が存在すると $B\phi/3$ に相当するピーク効果がどういった形で現れるかが理論的な問題である。Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} 単結晶では超伝導層が一枚でも $B\phi/3$ に異常が現れており等方的な超伝導体にも現れても良いはずであるが、超伝導転移温度が低く、この現象に熱的な揺らぎが効いているかどうか問題で確認する必要がある。このような観点から実験を進めているが、現在の所、明瞭なピーク効果は現れておらず、今後、詳細な実験とその解析を行う。

4. 結び

重イオン照射は単に高温超伝導体の臨界電流密度を増加させるためだけではなく、物性的にも興味ある現象を引き起こす可能性が十分にあり、超伝導体の電子状態や磁気的な相の出現という観点から研究を押し進めていく。

10. 高エネルギー重イオン照射による酸化物高温超伝導体の欠陥構造 Structure of Defects Induced by High-Energy Heavy Ion Irradiation in High- T_c Superconductor

笹瀬雅人、佐藤高広*、岡安悟、倉田博基、北條喜一
日本原子力研究所、茨城大学*

1. はじめに

酸化物高温超伝導体は従来型超伝導体に比べて転移温度(T_c)が高く、実用化が期待されているが、高温・高磁場中における臨界電流密度(J_c)の低下が問題とされている。特に、超伝導マグネットや超伝導輸送などのパワー応用において、使用条件下における J_c を従来の $10^3 \sim 10^4$ A/cm² のオーダーから 10^5 A/cm² のオーダーに向上させる必要がある。このために超伝導体の組織制御(超伝導体積率の向上、結晶の配向化、粒界結合の改善)や、ピンニング中心の導入(非超伝導析出相や放射線照射による照射欠陥の導入)などが試みられている。

放射線照射法は超伝導体中に磁束ピンニングセンターを導入し、 J_c を高めるための極めて有力な手段である。この方法は、不純物元素ドーピングや第二相の析出など他の方法と比べて、試料作成と独立に用いること、材料の種類による制約が小さいこと、また、照射量や照射種、エネルギーなどの照射条件を選択することによりピンニングセンターのサイズ・形状・濃度・分布を容易に調整できること、などの利点を持つ。

高エネルギー重イオン照射は、固体中で高密度の電子励起を起こし、円柱状欠陥を形成する。特に酸化物高温超伝導体の場合、この円柱状欠陥が磁束のピン止め点として有効に作用し、実用化にあたり重要な特性である J_c の向上を促すことが知られている^{1),2)}。それゆえ、最適なサイズの円柱状欠陥を安定に供給するために照射条件の制御が必要になる。本研究では、電子励起によるエネルギー付与量($-dE/dx$)と円柱状欠陥の大きさとの関係を調べ、Time Dependent Line Source モデル³⁾により円柱状欠陥生成に必要なエネルギー付与量を計算した。

2. 実験方法

試料には、 $T_c = 90$ K の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) 単結晶を用いた。厚さは、TEM 観察可能な厚みまで剥離を繰り返し、およそ 50 nm とした。

Au^+ イオン照射は、原研東海研・タンデム加速器を用いて行った。照射量 (6.3×10^{10} ions/cm²) を一定として、照射エネルギー 60, 120, 180, 240, 300 MeV と変化して Au^+ イオンを室温にて c 軸に平行に照射した。また、電子励起によるエネルギー損失量($-dE/dx$)を TRIM コード⁴⁾を用いて計算した。さらに照射により導入された円柱状欠陥を透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2000F type)を用いて観察した。

3. 実験結果及び考察

照射イオンのエネルギー付与量($-dE/dx$)と円柱状欠陥の大きさとの関係を調べるために、照射により導入された円柱状欠陥の TEM 観察を行った。その結果を Fig. 1 に示す。それぞれ照射エネルギー (a) 60 MeV と (b) 300 MeV で生成した a-b 面内での円柱状欠陥の TEM 観察結果を示す。円柱状欠陥の平均直径は、60 MeV では 8.4 nm、300 MeV では 16.0 nm を示した。また

円柱状欠陥内部の微細構造は、アモルファス状態を示し、結晶化した部分は観察されなかった。さらに、TRIM コードを用いて各イオン照射エネルギーについて算出した電子励起によるエネルギー損失量と、TEM 観察により得られた円柱状欠陥の直径をまとめて Table 1 に示す。その結果、電子励起によるエネルギー損失量の増加とともに、円柱状欠陥の直径が 8.4 nm から 16 nm に増加することを見いだした。

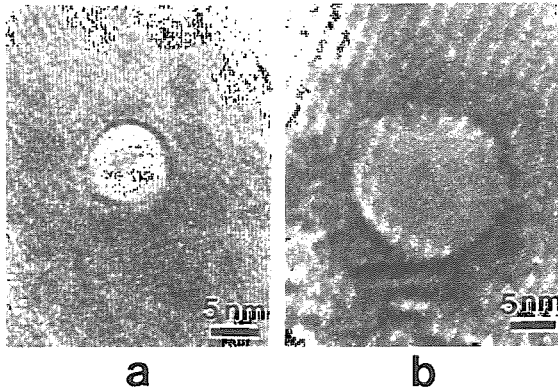


Fig. 1 The TEM images of columnar defects produced at Au⁺ ion energy of (a) 60 MeV and (b) 300 MeV in HTCS's

Table 1 The relationship between irradiated ion energy and diameter of columnar defect. Calculated deposited energy is also listed.

Ion energy (MeV)	diameter of defect (nm)	deposited energy (dE/dx) _e (keV/nm)
60	8.4	11.6
120	9.0	19.0
180	10.5	23.8
240	12.5	26.8
300	16.0	29.0

高エネルギー重イオンは、物質中でほとんど電子励起過程によりエネルギーを失う。電子励起により生成した二次電子はイオンの通過した狭い領域に束縛される。そこで、二次電子が持っているエネルギーが有効に格子に伝達されることにより、その領域の温度が物質の融点を越える。その結果その領域が溶けたり、または再結晶化して連続した飛跡を残す。従って、電子励起によるエネルギー損失量は飛跡、つまり円柱状欠陥ができるかどうかを決める重要な因子の一つである。また、エネルギー損失量が大きくなれば電子から格子に伝達されるエネルギーが大きくなり、その結果温度が融点以上に上昇する領域も広くなる。このことは、我々の実験結果からも認められ、イオンのエネルギー損失量が大きくなるに従い、円柱状欠陥の幅が大きくなるという結果を説明する。

上記のように円柱状欠陥形成は、電子励起過程を通した熱スパイク効果によると考えられる。従来は電子系に与えられたエネルギーがある限られた領域内で瞬時に熱エネルギーに変換されるという簡単なモデルであった^[1]。一方、このモデルは電子系から格子系へのエネルギー伝達の緩和時間を考慮していないので、すべての材料に適用することは不可能であった。例えば半導体の場合、このモデルをもとに飛跡近傍の温度分布を計算すると温度が上がりすぎてしまい、実験結果と一致しない。

そこでこれらの点をもとに、出井らは熱スパイクモデルに代わる半導体やイオン結晶体に適用可能な新モデル、Time Dependent Line Source(TDLS)モデル^[3]を提案した。そして、この TDLS モデルにより半導体中の円柱状欠陥の観察結果を矛盾なく解釈できることを証明した^[5]。

一方酸化物高温超伝導体は、キャリア数が金属からみれば非常に少なく半導体のようなものである。従って、我々は室温で半導体と同様な特徴を持つ酸化物高温超伝導体中の円柱状欠陥の形成機構をこのモデルをもとに検討した。

このモデルについて簡単に概説する。高エネルギー重イオン照射により電子励起された数 eV から 1 keV にわたったエネルギー分布を持つ二次電子は、イオンの飛跡に沿った直径 1 nm 位の狭い円筒状の領域に発生する。これらの励起された電子は電子どうし、あるいは電子と原子、電子と格子という衝突を繰り返しながらこの狭い領域から拡散していく。その時高いエネルギー(数 100 eV)を持った電子群は瞬時にこの領域から飛び出してゆき、正に帯電したイオンを残すことになる。一方エネルギーの低い(数 10 eV 以下)電子群はこれらイオンのクーロン力に引かれてこの領域に束縛されることになる。その後低いエネルギーを持った電子群がある緩和時間 10^{-12} sec の間とどまり、格子にエネルギーを伝達することになる。その結果、半径 r の円筒内の結晶領域が溶けてアモルファス状の円柱状欠陥を生成する。

電子から格子への伝達されるエネルギー $Q(t)$ は、式(1)で与えられる。この $Q(t)$ を用いて熱源が時間の関数として与えられる場合、熱伝導による温度の時間、空間分布は式(2)に示す積分の式で与えられる。従って、本研究では(2)式を用いて飛跡近傍の温度分布を計算した。

$$Q(t) = -n \frac{d\varepsilon}{dt} = nA \left(\frac{A}{2} t + \varepsilon_0 \frac{1}{2} \right)^{-3} \text{------(1)}$$

$$T(r,t) = \frac{1}{4\pi K} \int_0^t \frac{Q(t')}{t-t'} \exp \left\{ -\frac{r^2}{4D(t-t')} \right\} dt' \text{------(2)}$$

$$w = \int Q(t) dt = n\varepsilon_0 = \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \text{------(3)}$$

ここで K は熱伝導率、 D は熱拡散係数を表し、 w 及び $-dE/dX$ は、電子格子相互作用にもとづくエネルギー損失量を示す。 n は熱スパイクに寄与する二次電子の数、 ε_0 は二次電子の初期エネルギーを示し、10 eV で一定とした。

照射エネルギー 60 MeV 及び 300 MeV の Au^+ イオン照射した時の計算結果を Fig.2 及び Fig. 3 に示す。これらの図は、生成した円柱状欠陥付近の温度分布 $T(r, t)$ を時間の関数で計算したものである。本研究では、エネルギー損失量 w をパラメータとして変化させた。60 MeV Au^+ イオン照射した時、 $w=2.9 \sim 11.6$ keV/nm、300 MeV Au^+ イオン照射した時は $w=7.3 \sim 29$ keV/nm で変化させた。熱源領域を表す半径 r は、TEM で観察された円柱状欠陥の半径を用いた。点線は、Bi-2212 の融点温度を示している。

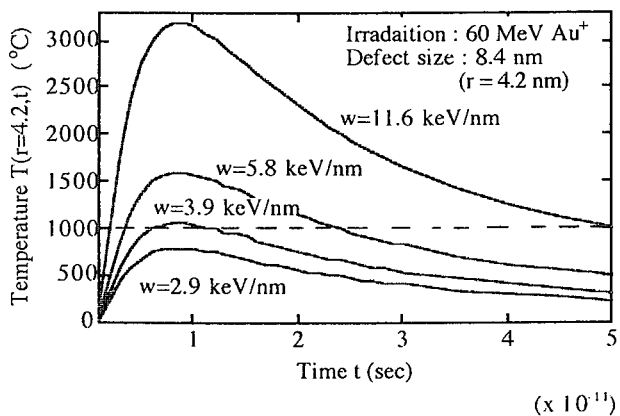


Fig. 2 Temperature variation at $r=4.2$ nm for each w as a function of t .

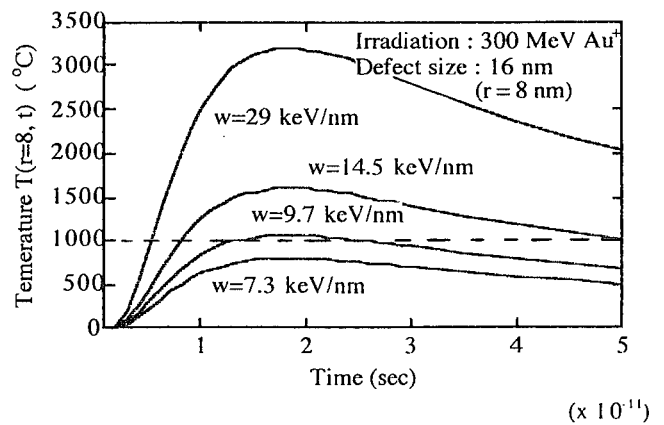


Fig. 3 Temperature variation at $r=8$ nm for each w as a function of t .

半導体が溶解あるいは再結晶化するのに、 5×10^{-12} secの間融点以上を越える必要があることが、ピコセコンドレーザーパルス実験により明らかにされている^[6]。従って、本計算において、円柱状欠陥付近の温度分布 $T(r, t)$ が持続時間 5×10^{-12} sec 以上融点 1000°C を越えていれば、半径 r の円筒内の領域は溶けてアモルファス化及び再結晶化し、 $2r$ の幅を持った円柱状欠陥が形成されると考えられる。この仮定をもとに 60 MeV 照射の場合は、Bi-2212 内に直径 8.4 nm の円柱状欠陥を形成させるのにおよそ $w=3.9$ keV/nm のエネルギー付与量が必要になる。また 300 MeV 照射の場合は、直径 16 nm の円柱状欠陥を形成するのにおよそ $w=9.7$ keV/nm が必要と解釈される。これらの値は、イオン照射により付与されるエネルギー ($-dE/dX$) よりもかなり低い値を示す。従って、酸化物高温超伝導体はイオン照射によるエネルギー付与量のほんの一部しか円柱状欠陥生成に寄与していないことが明らかとなった。

4. まとめ

酸化物高温超伝導体中に形成される円柱状欠陥の形成機構を明らかにするために、照射イオンのエネルギー付与量 ($-dE/dx$) と円柱状欠陥の大きさとの関係を調べ、理論的な考察を Time Dependent Line Source モデルにより行った。

我々は照射エネルギーの増加とともに、円柱状欠陥の直径が 8.4 nm ~ 16 nm に変化することを見いだした。また、この TEM 観察の結果と TRIM コードを用いた電子励起によるエネルギー損失量の計算値をもとに、Time Dependent Line Source モデルにより円柱状欠陥生成に必要なエネルギー付与量 (= 電子励起によるエネルギー損失量 : $-dE/dX$) を計算した。その結果、イオン照射により付与されたエネルギーのおよそ 1/3 が円柱状欠陥生成に寄与していることが明らかとなった。

参考文献

- [1] J. R. Thompson, Y. R. Sun, H. R. Kerchner, D. K. Christen, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, A. D. Marwick, L. Civale and J. O. Thomson, *Appl. Phys. Lett.*, 60(1992)2306.
- [2] W. Jiang, N.-C. Yeh, S. Reed, U. Kriplani, D. A. Bean, M. Konczykowski, T. A. Tombrello and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* 72(1994)550.
- [3] K. Izui, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20(1965)915.
- [4] J.F. Ziegler, "Handbook of Stopping Cross Section for Energetic Ions in All Elements" (Pergamon, New York, 1980).
- [5] S. Furuno, H. Otsu, K. Hojou and K. Izui, *Nucl. Instrm. and Meth.* B107(1996)223.
- [6] G. A. Rozgonyi, H. Baumgart, F. Philipp, R. Vebbing and H. Oppolzer, "Laser and Electron-Beam Interactions with Solids" (North-Holland, New York, 1982)177.

11. RE-Ba-Cu-Oの放射線照射によるピン止め特性の向上 Improvement of Pinning Properties by Radiation in RE-Ba-Cu-O Superconductors

超電導工学研究所第三研究部
筑本知子、村上雅人

Superconductivity Research Laboratory, Division III
Noriko Chikumoto, Masato Murakami

超電導バルク材料の実用化を目指した高臨界電流密度化のために、様々な方法によるピン止め中心の導入が行われている。その一つとして、放射線照射を用いて、超電導体内に照射損傷を形成させ、それをピン止め中心として利用する方法がある。この方法では、(1) 試料作成過程とは独立に用いることができるため、材料による制約が小さい、(2) 照射条件(照射種、エネルギー、照射量)を選択することにより、ピン止め中心のサイズ・形状・分布等を容易にコントロールすることが可能である等の利点をもつことから、注目を集めている。なかでも、高速中性子および高エネルギー重イオンの照射では、前者においては球状のカスケード欠陥、後者では柱状欠陥と、形状こそ異なるが、欠陥サイズがピン止め中心として理想的な、超電導コヒーレンス長と同程度の大きさ(～10 nm)であることから、強いピン止め力が得られることが期待される。本研究においては、バルク応用が期待されているRE-Ba-Cu-O系超電導体について、高速中性子あるいは高エネルギー重イオン照射を行い、ピン止め特性の向上をはかったのでその結果について報告する。

(1) 高速中性子照射

図1にY123およびSm123の溶融凝固試料(1 cm角×1mm厚)についての中性子照射後(照射フルーエンス： $2.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$)の捕捉磁場分布を示す。照射前はどちらも最大捕捉磁場 $B_{z,\text{max}}$ は0.12 Tであったが、照射後はY123は $B_{z,\text{max}}=0.52 \text{ T}$ であるのに対し、Sm123は $B_{z,\text{max}}=1.45 \text{ T}$ とその向上率には3倍近くの差がみられた。また、図2(a)にY123および(Sm,Gd)123の溶融凝固試料(約3mm角)についての照射前後(照射フルーエンス： $4 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$)の J_c - B 特性の変化、(b)に0.25Tにおける J_c 値の温度依存性について示すが、Yと比較して(Sm,Gd)123のほうが高い照射効果が得られていることがわかる。これは照射前の不可逆磁場 (H_{irr}) がYより(Sm,Gd)123のほうが大きいためと考えられる。

(2) 高エネルギー重イオン照射

高エネルギー重イオン照射(6GeV Pb-ion)照射前後での77Kでの磁気ヒステリシス曲線の変化を図3に示すが、照射後ヒステリシス幅($\propto J_c$)が2倍程度増大した。また、以前にも報告したように、低磁場で新たなピーク構造が観察された。このピークは図4に示すように、常にいわゆるマッチング磁場 (B_Φ) の1/3の磁場付近においてみられることが明らかとなった。

本研究の一部は、超電導応用基盤技術研究体の研究として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施されたもので、中性子照射については H. W. Weber 氏ら Atminstitut der Österreichischen Universitäten のメンバー、および、東大工学部の寺井隆幸氏、重イオン照射については、Ecole Polytechnique の M. Konczykowski、C. J. van der Beek の各氏との共同研究である。

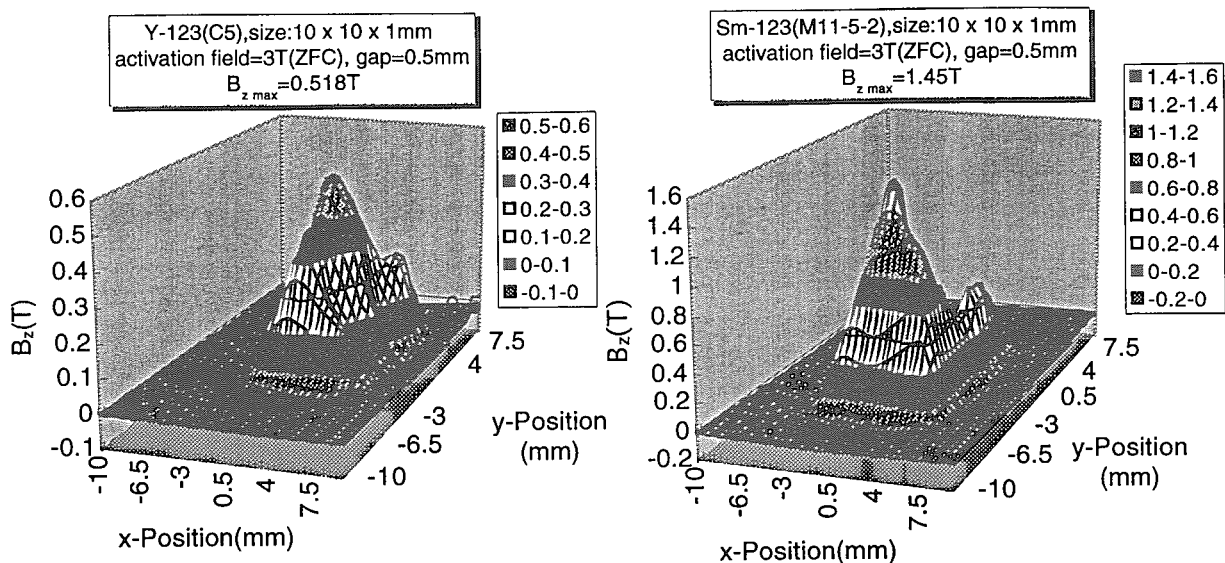


図1 中性子照射したY123及びSm123の77Kにおける捕捉磁場分布

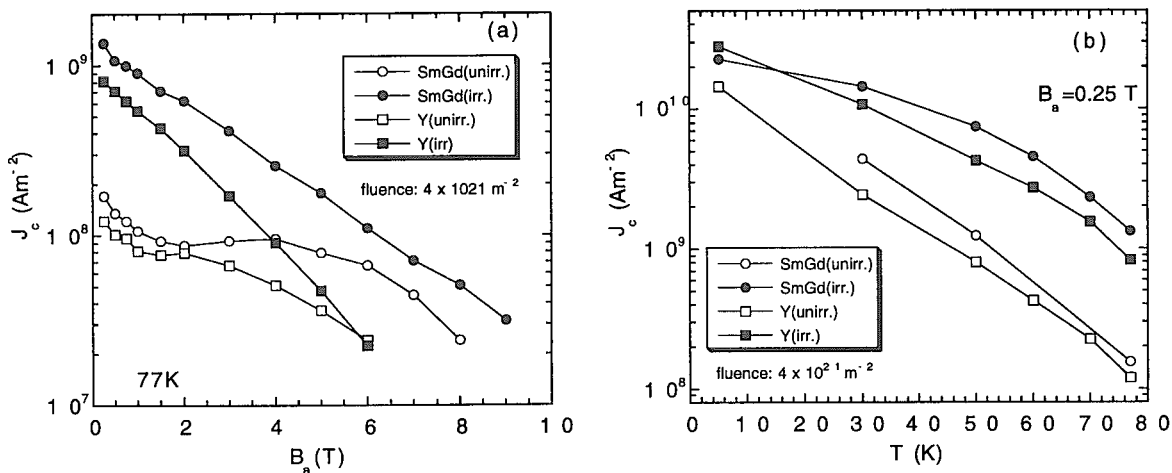


図2 Y123および(Sm,Gd)123の(a)中性子照射前後での77Kの J_c - B_a 曲線の変化、と(b) J_c の温度依存性の変化

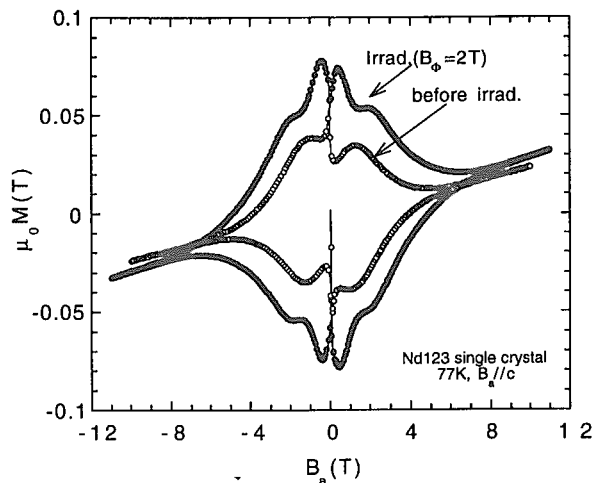


図3 Nd123に対する重イオン照射効果

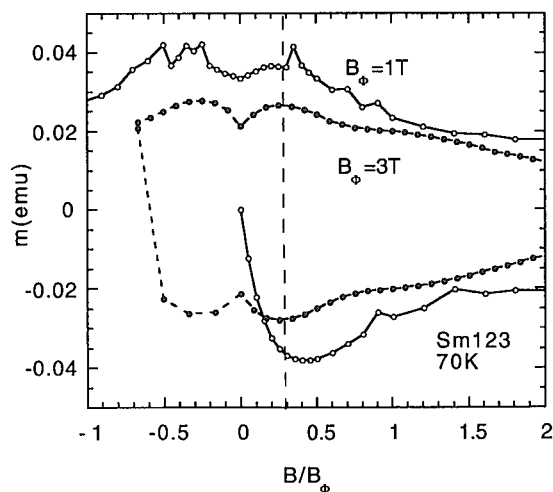


図4 ピーク磁場の B_Φ 依存性

12.

講演題目

 K_3C_{60} の雰囲気ガス効果

英文題目

The effect of ambient gas on K_3C_{60}

所属・氏名

千葉大自 石川弦吾 落合勇一

Graduate School of Science and Technology, Chiba University

G.Ishikawa, Y.Ochiai

e-mail

gen.13@xtal.tf.chiba-u.ac.jp

C_{60} は 1985 年に発見された炭素の新しい同素体でフラーレンを代表する物質である。この物質は炭素原子 60 個からなり、5 員環と 6 員環で構成されたサッカーボールの形をした中空の分子構造をとる。また C_{60} 分子はその構造から大きな原子とみなすことができ、結晶構造をとる。その結晶中にアルカリ金属をドーピングすることにより、超伝導になることが報告されている。 K_3C_{60} は大気中では不安定であることが知られており、その超伝導性消失の起源を明らかにすることを目的とした。

K_3C_{60} を作成する一般的な方法は C_{60} (単結晶や粉末) に金属カリウムを直接ドーピングさせる方法である。我々は、大気中で安定で取り扱いが容易であるアジ化カリウム (KN_3) を使用している。まず C_{60} とアジ化カリウムの粉末とを混合し加熱する。そしてアジ化カリウムを金属カリウムと窒素ガスに熱分解し、 C_{60} と金属カリウムとを反応させ、 K_3C_{60} を作成している。

以上の方法で作成した K_3C_{60} について ESR、交流帯磁率、粉末 X 線回折で測定を行った。試料は真空または不活性ガス中で扱った。図 1 に室温での ESR (X バンド) の測定結果を示す。スペクトルは 2 つのローレンツ曲線でフィッティングすることができた。このことは試料が単一相になっていないことを示している。g 値、線幅を文献値と比較した結果、線幅の広いスペクトルは K_3C_{60} のものと一致した。図 2 に交流帯磁率の測定結果を示す。超伝導による反磁性のシグナルが現れ、超伝導転移温度 $T_c=19K$ 、超伝導体積分率 58% という結果を得た。室温での粉末 X 線回折の結果、面心立方晶系で格子定数は C_{60} より多少増加している。このことは K_3C_{60} の文献値と比較して矛盾しない。

大気中で測定して解析した結果、反応が速く (図 3)、 K_3C_{60} の格子定数が減少し、 C_{60} の値に近づいた。さらにカリウムの化合物 ($KHCO_3$) が生成されたことを示唆している。このことから H_2O 、 O_2 、 CO_2 が K_3C_{60} と反応し、 C_{60} 結晶中にインターカレートしていたカリウムが抜け出たと考えられる。また超伝導性は消失した。 H_2O 、 O_2 、 CO_2 を雰囲気ガスとして室温で作用させた結果、 H_2O では反応が速く、 O_2 では緩や

かである (図4, 5)。いずれも格子定数は減少し、超伝導性は消失した。CO₂ではほとんど変化は見られなかった (図6)。このことから大気中の酸素より水分の影響を強く受けることが分かった。さらに粉末X線回折で生成物の同定を行っている。

酸素中加熱した場合を図7に示す。反応が速く、超伝導性が消失する。雰囲気ガスの種類によってはK₃C₆₀の構造や物性に影響を及ぼす効果があると考えており、現在、その他のガスについても実験中である。

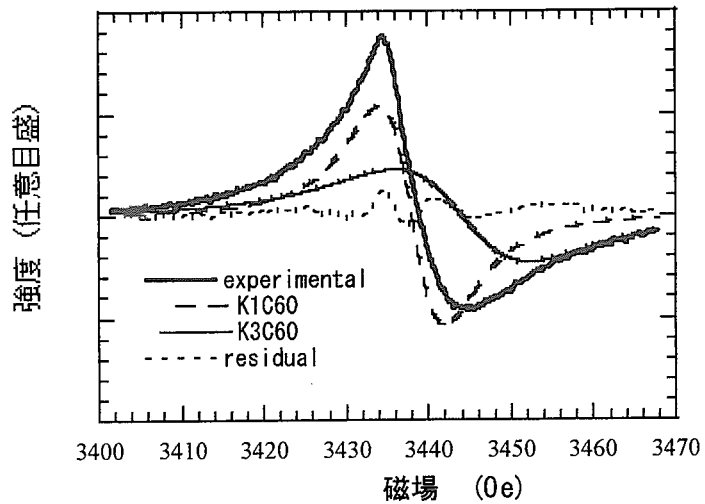


図1 ESRの測定結果

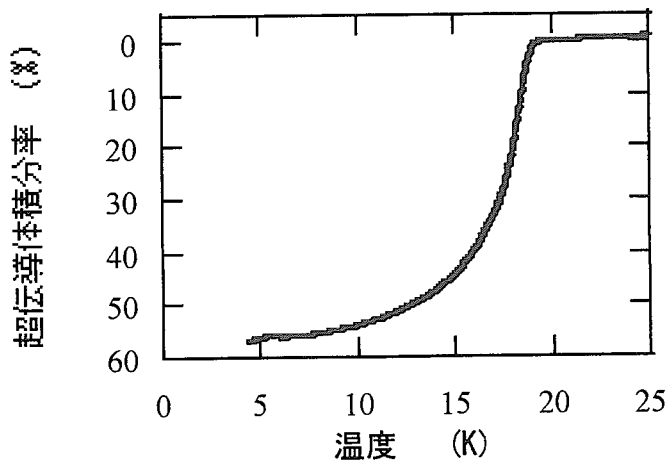


図2 K₃C₆₀の交流帯磁率測定結果

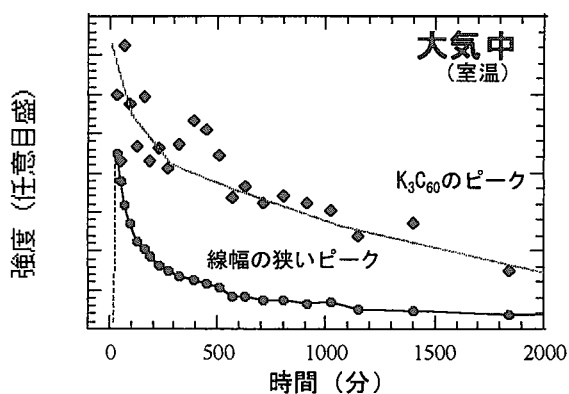


図3 大気中に放置したときのESRピークの経時変化

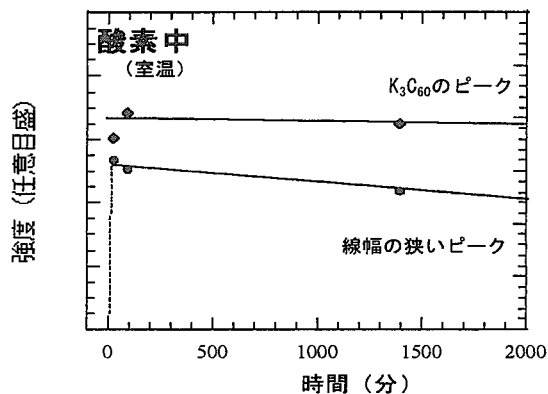


図4 酸素中に放置したときのESRピークの経時変化

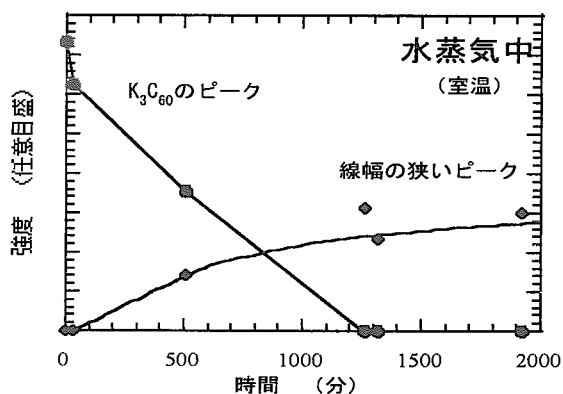


図5 水蒸気中に放置したときのESRピークの経時変化

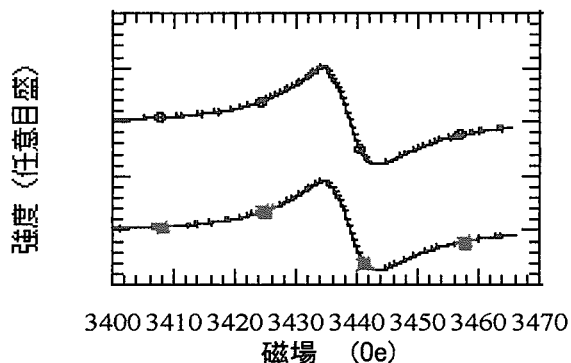


図6 二酸化炭素中に放置したときのESRピークの経時変化

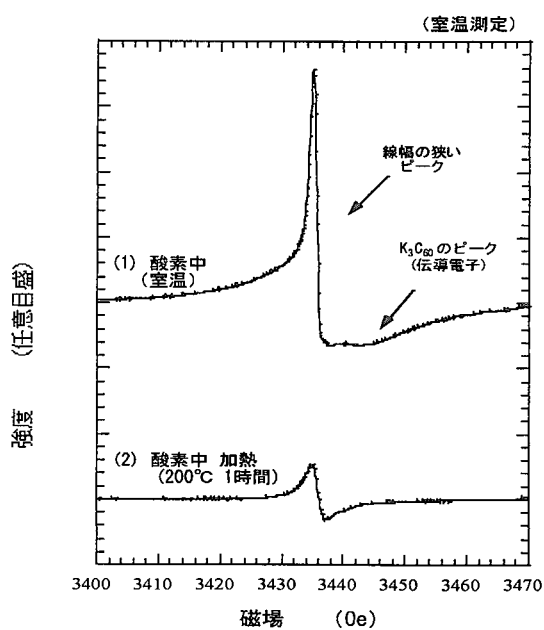


図7 K_3C_{60} を酸素雰囲気中で加熱したときのESRスペクトル変化

13. 高温超伝導体ボルテックスの電子状態とダイナミクス

Electronic States and Dynamics of Vortices in High-temperature Superconductors

東大・院・総合文化： 前田 京剛

Department of Basic Science, Atsutaka MAEDA

1. はじめに

超伝導体に磁場をかけた時にあらわれる磁束量子の渦糸（ボルテックス）の物理は、興味尽きない。特に、高温超伝導体は電子相関の重要な超伝導体であり、その超伝導は、教科書どおりの BCS 理論では記述できない。そのような超伝導体におけるボルテックスの物理は未知の問題を内包していることは確実である。

世界中の研究者の努力により、混合状態（磁場下の超伝導状態）の平衡状態の相図が複雑であるといわれた高温超伝導体ですら、平衡状態相図の理解はかなり進んだ。そして、次なる興味の焦点となりつつあるのが、本講演の主題である(1)ボルテックス核（コア）中の電子状態および(2)ボルテックスを電流などで駆動したときの挙動(ダイナミクス)である。

強相関超伝導体では、超伝導対波動関数が s 波的でないので、従来超伝導体と対照的に、準粒子はコアより遠く離れたところまで存在する。一方、高温超伝導体のような短コヒーレンス長の物質では、いわゆる量子極限が実現している可能性も指摘されている。これらの要因により、高温超伝導体のボルテックスコアの電子状態には、様々な新しい側面があると期待されている。また、そのようなボルテックスが運動する様は、未知の問題である。実際、高温超伝導体では、強相関超伝導体ゆえの新現象がボルテックスの運動に見出されつつある。これらのことは、これまで「現象論」として、「微視的」研究と一線を画されたボルテックスの研究が、「微視的」物理と不可分であるという、重大な意味を持つ。

一方、ボルテックスは格子を組むことが知られているが、それらを駆動したときのボルテックス格子が運動する様子はどのようなものであるかは、極めて興味深い。物理学の問題としては、ボルテックス間の相互作用の非局所性、電磁場、ランダムなピン止め中心との相互作用を含む非常に複雑な問題である。実は、類似の問題が電荷密度波やスピン密度波のダイナミクスにも存在し、さらには、固体間の摩擦の問題へとつながる。従って、ボルテックスのダイナミクスは、物理学の最も基本的かつ重要な問題を扱っている。

本講演では、これらの問題について、当研究室でここ数年進めてきた研究のなかから、ここ一年の進展について、報告する。

2. 混合状態における YBCO の複素インピーダンス測定

(東北大学金属材料研究所小林典男グループとの共同研究)

これまで、我々は、BSCCO において、磁束格子融解転移にともなう、表面リアクタンスの異常を報告し、その解釈として、揺らぎの効果、もしくは、磁束格子融解にともなう

巨大対破壊効果の可能性を提案した。後者であるとする、既に上述のように、高温超伝導体では、現象論と微視的理論が不可分であることが示唆されたことになり、大変重要なメッセージを含んでいることになる。この現象が、どれほど普遍的なものかを探るため、異方性の大きく異なる YBCO 系で同様の実験を行った。

YBCO における結果は、vortex のダイナミクスの立場で比較的よく理解でき、そのことから、任意性少なく vortex の粘性係数を評価することが出来た。それによると、YBCO のボルテックスコア-の内部は古典極限と量子極限の境目程度にあるということがわかった。別の表現をすると、その値は、低温でも、Bardeen-Stephen の値より 1 桁程度小さいという結果が得られている。一方 BSCCO 系の粘性係数に関しては、上述の磁束格子融解転移におけるロンドン侵入長の異常があるため、より系統的な周波数依存性のデータが必要であり、現在なお測定・解析が進行中である。

3. BSCCO における熱伝導度と交流表面インピーダンスの「同時」測定

(電力中央研究所安藤陽一グループとの共同研究)

BSCCO 系の混合状態の交流インピーダンス測定において我々が走査したパラメーター範囲は、最近プリンストン大学のグループが報告している熱伝導度の異常の起こる温度-磁場領域をカバーしている。しかし、これまでの我々の交流インピーダンス測定では、今のところ、対応する温度あるいは磁場に、特に異常は発見されていない。そこで、電力中央研究所安藤グループとの共同研究で、同一試料での高周波伝導度と熱伝導度の比較検出も行ったが、その結果は熱伝導の異常を相転移とみなすことに対して、否定的である。

4. BSCCO における washboard ノイズの観測

これまで、我々は、ホールプローブで局所磁化の密度揺らぎを初めて測定し、融解転移近傍で、磁束線が動き出すに従って、大きなノイズが現れることを発見した。本年度は、このノイズの起源を明らかにするために、試料上に多くのホール素子を配置し、各場所でのノイズの比較、空間相関の測定（アレーの方向依存性を含む）などを行った。それらの結果は、ブロードバンドノイズが大きな領域ではいわゆるプラスチックフローが実現していることを明確に示している。

最近では、伝導雑音（速度揺らぎ相関）測定にも成功し、高温超伝導体ではじめて、いわゆる洗濯板ノイズ (washboard noise) の観測に成功した。現在、同一試料における速度揺らぎ相関と密度揺らぎ相関の比較に取り組んでいる。

5. 結び

これらの研究から、ボルテックスおよびボルテックス格子のダイナミクスの問題にとどまらない、新しい研究領域が開けることを願いつつ、時間のかかる個々の実験を着実に遂行してゆきたい。

14.

講演題目 : $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の超伝導異方性

英文題目 : Superconducting Anisotropy in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

石田武和、山本成彰、奥田喜一

大阪府立大学工学部電子物理工学科

Takekazu ISHIDA, Nariaki YAMAMOTO, and Kiichi OKUDA

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University, Sakai,
Osaka 599-8531, Japan

倉橋謙滋、山田和芳

京都大学化学研究所

Kenji KURAHASHI and Kazuyoshi YAMADA

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611, Japan

講演要旨 (Abstract) :

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 単結晶の c 軸異方性をトルクで調べた。この系では、 Nd^{3+} イオンが大きな磁気モーメントを持つ。 Nd^{3+} の磁性は異方的で面内が磁化容易軸である。従って、超伝導状態といえども、その影響を無視できない。この系の超伝導状態のトルクは Nd^{3+} イオン帯磁率の異方性による $\sin 2\theta$ 成分、質量異方性によるトルク、本質的ピニングに起因する $\theta \simeq 90^\circ$ 近傍のトルクに分解できる。

はじめに (INTRODUCTION)

高温超伝導体と言え、異方性は大事なキーワードであろう。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2] や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ など、典型的なホール系超伝導体については、異方性に関する研究が多角的に進められている。 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ は電子系超伝導体である。その異方性の研究はホール系超伝導体と比べて限定されている。超伝導の異方性はどの程度か、対称性はどうなっているか、など多くの問題が残っている。光電子分光で d 波超伝導ではない超伝導がこの系で実現している可能性が指摘されている [1]。また、斜方晶ではなく正方晶であることから、 a 軸と b 軸の異方性はないはずである。従って、超伝導対称性に起因するであろう面内異方性の研究が斜方晶性の影響なく行えることに注意したい。最近、我々は $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の c 軸異方性の研究に着手したので経過報告する。

トルク装置 (APPARATUS)

超伝導磁石による高磁場 (6T) 下でトルクを測定するためにトルク装置の開発を行っている (図1)。低温部で試料に作用する磁気トルクは、室温部に置かれたトルク検出機構で制御トルクでキャンセルされる。トルク検出機構は、ステッピングモーターで直接駆動している。これにより、バックラッシュの影響はない。測定角度としては、360度以上スキャンが可能である。

試料角度検出は、数ミリメートルの光学パスを用いて精度良く行っている。制御トルクは、フォースコイルと可動磁石による方式を当初製作した。問題点として、超伝導磁石の漏洩磁場の可動磁石への影響がある。対策として、今年度、円管状横磁場磁石 (7000G) と矩形可動コイル方式への改造を行った。

加えて、制御部を材質の異なるパーマロイで2重にシールドし、スプリット型超伝導マグネットには磁気シールドを施した。現状は、シールド材と超伝導マグネットの間に働く力など現実的な問題への対処を行っているところである。

トルクの測定は角度を増加する方向と減少する方向に行う。従って、 $\tau_{\text{inc}}(\theta)$ は角度を増加する方向で測定したトルクであり、 $\tau_{\text{dec}}(\theta)$ は角度を減少する方向で測定したトルクである。トルクにヒステリシスがある場合は

$$\tau_{\text{rev}}(\theta) = (\tau_{\text{inc}}(\theta) + \tau_{\text{dec}}(\theta))/2 \quad (1)$$

$$\tau_{\text{irr}}(\theta) = (\tau_{\text{dec}}(\theta) - \tau_{\text{inc}}(\theta))/2 \quad (2)$$

で可逆トルク τ_{rev} 、不可逆トルク τ_{irr} を計算する。

結果と考察 (RESULTS AND DISCUSSION)

図2に電子系超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のトルク曲線を示す。高温超伝導体の磁気トルクとしては一見して極めて異常な形である。全体が三角関数に乗った形である。

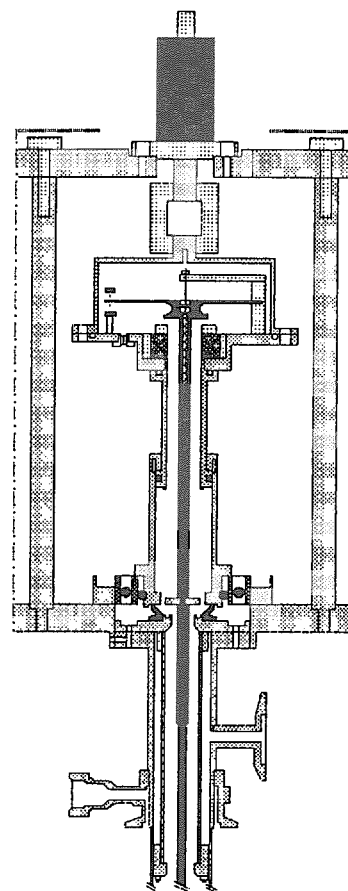


図1: トルク制御機構

図2の磁気トルクを分解してみよう。まず、Nd³⁺イオンの磁気異方性による寄与は

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \sin 2\theta \quad (3)$$

である。a軸が磁化容易軸であり、結晶場を反映した異方性と思われる。H = 30000 Gに対してΔχ = χ_a - χ_c = 5.3 × 10⁻⁵ emu/gである。この値はSQUIDで直接測定した値Δχ = χ_a - χ_c = 1.63 × 10⁻⁴ - 1.02 × 10⁻⁴ = 6.0 × 10⁻⁵ emu/gと良い一致を示している。Nd³⁺のモーメントの大きさは帯磁率をCurie-Weiss則で近似すれば3.6μ_Bと大きな値となる。これは、理論値3.62μ_Bと良い一致を示している。

Kogan [3]による異方的Londonモデルによれば

$$\tau_2 = \frac{\phi_0 H V \gamma_c^2 - 1 \sin 2\theta}{16\pi\lambda^2 \gamma_c^{1/3} \epsilon(\theta)} \ln \left\{ \frac{\gamma_c \eta H_{c2}^\perp}{H \epsilon(\theta)} \right\}, \quad (4)$$

でフィットしたのが中段の実線である。ここでε(θ) = (sin²θ + γ_c² cos²θ)^{1/2}、θは磁場とc軸のなす角度、γ_c = √m_c/m_{ab}、H_{c2}[⊥]はab面に垂直方向の上部臨界磁場(η ~ 1)、Vはサンプル体積である。この式はYBa₂Cu₃O₇やBi₂Sr₂CaCu₂O₈など典型的な高温超伝導体の磁気トルク曲線をよく再現することが知られている。

図2の2段目が式(3)を実験値から差し引いたものである。トルク信号は角度70°から110°に限定されていることが分かる。このことは、上部臨界磁場の異方性を考慮すれば理解できる。

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2}^\perp}{(\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (5)$$

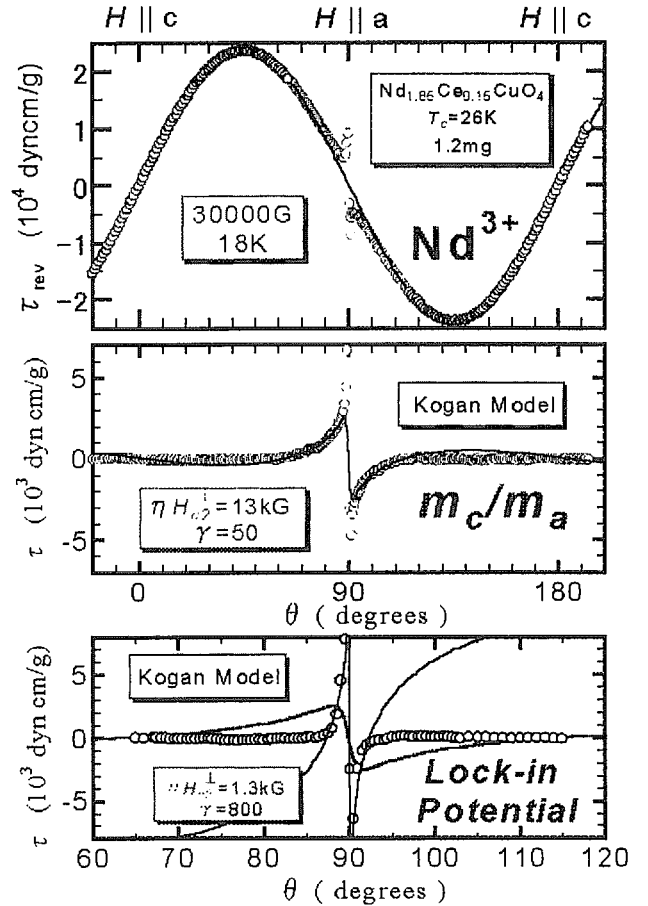


図2: Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄のトルク曲線

において、 $\theta = 90^\circ$ の値が測定磁場よりも低い場合に相当する。もちろん、 90° から離れると途中でトルクの符号が反転する領域は正常状態に対応し、意味はない。 $\gamma = 50$ は仮定したものである。しかし、 $\gamma = 20$ 程度では良いフィットはできない。

図2で、 90° のごく近傍では、大きな磁気トルク τ_3 が見られる。これは、本質的ピニングに起因するものである。事実、この領域でのみトルクヒステリシスが見られる。しかし、我々の知る限り、この角度領域に満足に適用できるトルク理論はない。図の下段の実線は極端な異方性を持った超伝導を仮定して Kogan 理論で実験曲線をフィットしたものである。本質的ピン止めを僅かな面と垂直磁場成分で壊れる超伝導と近似したわけである。

おわりに (CONCLUDING REMARKS)

電子系超伝導体である $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の磁気トルクの測定を行った。トルク曲線を複数の成分に分けて理解する試みを行った。全領域でフィットできるような理論の実現が望まれる。今年度は、磁気トルクの改造に時間を費やした。今後は、この本質的ピニングが面内でどのような異方性を持つかを明らかにすることを計画している。

参考文献

- [1] N.P. Armitage, D.H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K.M. Shen, F. Ronning, Y. Onose, Y. Taguchi, Y. Tokura, Z.X. Shen Submitted to Nature (1999) "Electronic Structure and Energy Gap of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$: Disparity Between Hole and Electron Doped Superconductors" .
- [2] T. Ishida, K. Okuda, H. Asaoka, Y. Kazumata, K. Noda, H. Takei (1997) Phys Rev B56: 11897-11902.
- [3] V.G. Kogan (1988) Phys Rev B38: 7049-7050.

15. Sm-123 バルク超伝導体の不可逆特性 Irreversible Characteristics of Bulk Sm-123 Superconductor

小田部 莊司¹, 松下 照男^{1,2}

Edmund S. Otabe¹ and Teruo Matsushita^{1,2}

¹九州工業大学情報工学部電子情報工学科
820-8502 飯塚市川津 680-4

²九州大学大学院システム情報科学専攻科
812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

otabe@cse.kyutech.ac.jp

はじめに

減圧酸素雰囲気中で熔融法により作製された Sm-Ba-Cu-O(Sm-123) 超伝導体は臨界温度がおおよそ 94 K でむしろ Y-Ba-Cu-O(Y-123) よりも高く、また臨界電流密度の磁界依存性はピーク効果を示すことが多く、やはり Y-123 よりも特性が優れている¹⁾。最近 Ikuta らは熔融法で作られた直径 36 mm のバルク Sm-123 超伝導体を用いて、25 K で 9.0 T の磁束をトラップすることに成功した²⁾。したがって Sm-123 は今後 Y-123 に換わって使用されることが期待されている。そこで Sm-123 超伝導体の不可逆特性を理解することは、実用上非常に重要である。

これまで Bi-2212 単結晶の不可逆磁界や見かけのピン・ポテンシャルは磁束クリープ・フローモデルにより説明されてきた^{3,4)}。本報告では Sm-123 バルク超伝導体の見かけのピン・ポテンシャルと電流-電圧特性について SQUID による測定結果より評価を行った。そしてその結果を磁束クリープ・フローモデルによる理論計算結果と比較した。

実験

試料は Sm-123 バルク超伝導体であり、減圧酸素雰囲気中で熔融法により作製された。仕込み組成では試料中の 123- と 211- 相の比は 3:1 であり、割れを防ぐために Ag を 20 wt% 加えてある。試料は大きなグレインから 1.09 mm × 2.01 mm × 2.56 mm の大きさに整形した。c 軸は試料の長手方向に配向している。磁界中冷却時の直流帯磁率測定より評価された臨界温度は 94.0 K であった。すべての測定は SQUID 磁化測定装置を用いて測定した。磁界は c 軸に平行に印加した。

結果及び検討

Figure 1 はさまざまな温度において測定された磁化のヒステリシスから評価した臨

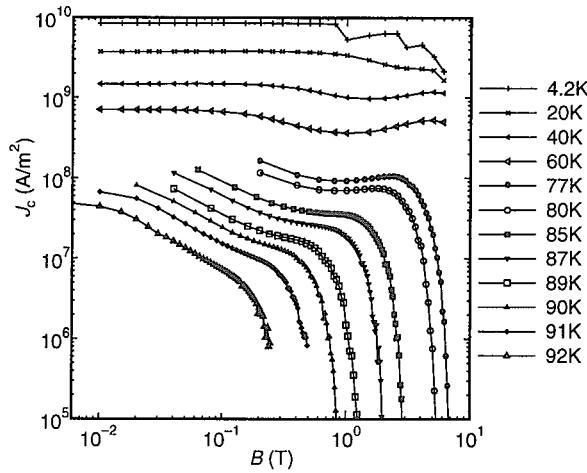


Fig. 1: さまざまな温度における臨界電流密度の磁界依存性。広い温度範囲でピーク効果が見られる。

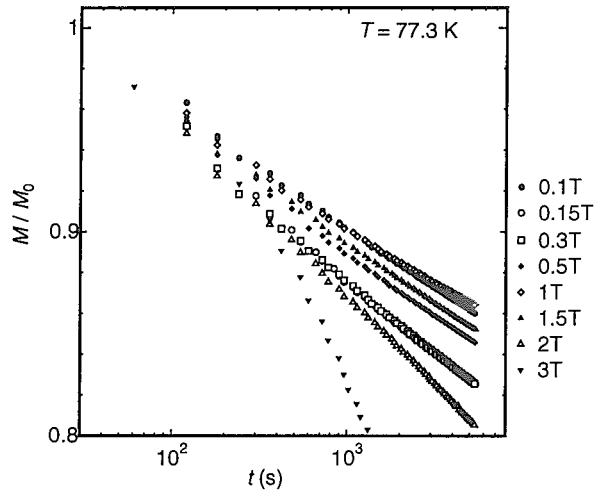


Fig. 2: 77.3 Kにおけるさまざまな磁界下における規格化磁化の緩和

界電流密度 J_c の磁界依存性である。臨界電流密度は広い温度範囲にわたってピーク効果を示している。77.3 Kにおける規格化した磁化の緩和を Fig. 2 に示す。磁化の初期値 M_0 は測定最初の3点を外挿して $t = 1$ s の時の値を使った。緩和率は300から700 s における変化により決定された。この緩和率から求められた見かけのピン・ポテンシャル U_0^* は Fig. 3 に示している。 U_0^* のピーク磁界は J_c のそれに比べて若干低くなっている。電流-電圧特性は磁化緩和から計算することができて、77.3 Kにおける結果を Fig. 4 に示す。

これらの見かけのピン・ポテンシャルと電流-電圧特性は磁束クリープ・フローモデルにより説明することができる^{3,4)}。このモデルによれば、ピン・ポテンシャル U_0

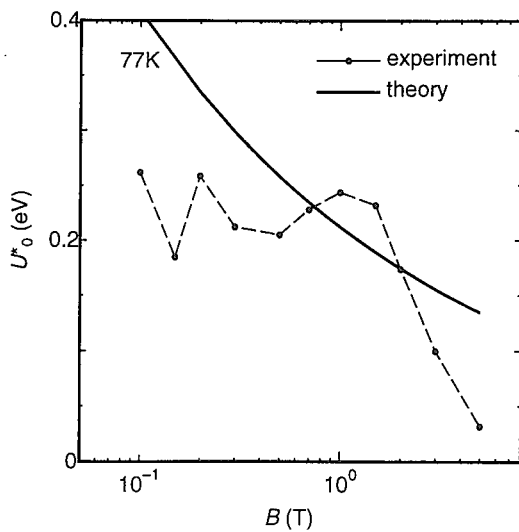


Fig. 3: 77.3 Kにおける見かけのピン・ポテンシャルの磁界依存性

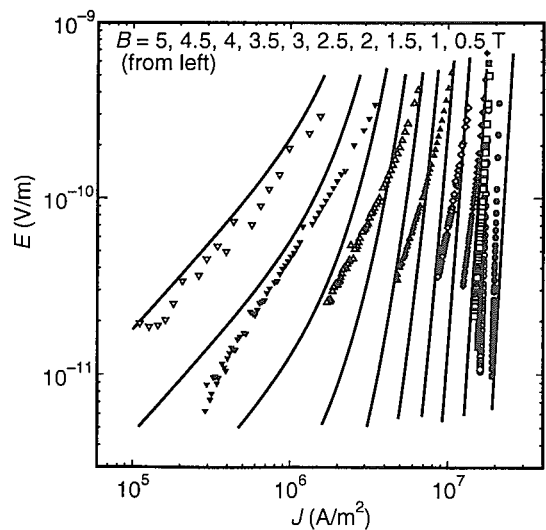


Fig. 4: 77.3 Kにおけるさまざまな磁界における電流-電圧特性

は磁束クリープが無いとしたときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} によって表すことができる。ここでは J_{c0} の磁界及び温度依存性を表すパラメータは磁束クリープが顕著でない低温低磁界における実験値から求めた。したがってこの意味では、理論計算は J_c のピーク磁界よりも低い磁界領域でのみ有効であると考えられる。しかしながら、ここでは測定された全ての領域において U_0^* と電流-電圧特性を計算することにする。それぞれの理論計算の結果は Figs. 3, 4 の実線によって示されている。

U_0^* は J_c が通常の B^{-1} のような磁界依存性からはずれ始める 0.5 T くらいの磁界から増加している。また U_0^* と J_c はそれぞれこの磁界で最大と局所での最小をとっている。したがって、この理論は 77.3 K では 0.5 T 以下で有効であると考えられる。この領域では観測された U_0^* は磁界依存性が小さく、また予想値よりも若干小さい。一方、電流-電圧特性はこの領域ではよい一致を示している。これらの低磁界領域で実験と理論が一致する結果は、低磁界領域によってパラメータを決定したという仮定と一致している。

J_c のピーク効果は近接効果の下での T_c の低い置換相での反発的な運動エネルギー相互作用によるものと考えられている。この置換相によるピンニングは高磁界では近接効果が弱まるために小さくなる⁵⁾。またこの時に通常の引力的な凝縮エネルギー相互作用は、高磁界まで残っていると考えられる。Figure 4 では電流-電圧特性が高磁界において理論と実験が再び一致していることが見られる。この結果は上述の仮定を支持すると考えられる。

まとめ

本研究では、Sm-123 バルク超伝導体の見かけのピン・ポテンシャルと電流-電圧特性を評価し、その結果を磁束クリープ・フローモデルによる理論結果と比較した。パラメータは臨界電流密度がピークを持つ磁界よりも下の磁界で決定したので、実験値と理論値は低磁界においてよい一致をした。しかしながら、ピーク磁界付近では一致は見られないものの、高磁界において電流-電圧特性がよい一致を示すことから、ピーク磁界よりも高いところで低磁界と同じピンニング機構が働いていると考えられる。

謝辞

溶融法による Sm-123 試料を提供して下さった新日鐵の森田氏と徳永氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. I. Yoo, N. Saki, H. Takaichi, T. Higuchi, M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **65** 633 (1994)
- 2) H. Ikuta, A. Mase, T. Hosokawa, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka, U. Mizutani, in *Advances in Superconductivity XI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1999), pp. 657-660.
- 3) T. Hirano, T. Matsushita, Y. Nakayama, J. Shimoyama, K. Kishio, in *Advances in Superconductivity XI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1999), pp. 489-492
- 4) T. Matsushita, T. Tohdoh N. Ihara, *Physica C* **259**, pp. 321-325, (1996).
- 5) T. Matsushita and E. S. Otabe, to be publish in *Physica C* (Proceedings of US-Japan Workshop, Yamanashi, Oct. 13-15, 1999)

16. 高温超伝導の最近の進展

筑波大物質工 門脇和男、菅原恵美子、和田知之、Do Phuc Hai、掛谷一弘

1. 単結晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 磁束格子融解線の角度依存性 (菅原)

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 結晶試料 ($T_c = 89.6 \text{ K}$) を用い、面内抵抗測定法により、磁束格子融解転移磁場 H_M の磁場印加角度 (c 軸からの傾き θ) 依存性を、温度、磁場の強さ、 θ の関数として測定した。磁束格子融解転移 (VLMT) に起因する抵抗の鋭い低下が、磁場印加角が c 軸と平行な場合だけでなく、 ab 面に至るまで、全ての測定した角度で観測された。今回特に、極く ab 面近傍の測定を詳しく測定することで異方性パラメータ γ を調べた結果 $\gamma = 230$ 程度であった。

$H_M(\theta)$ は、パラメータ γ を用いた2Dまたは異方的3DのGLスケーリングに従わず、面内磁場成分 $H_M \sin \theta$ ($= H_{ab}$) への特異な依存性を示した。図1は、 c 軸方向成分 $H_M \cos \theta$ ($= H//c$) の面内成分 H_{ab} 依存性で、いくつかの異なる測定温度での結果である。 $H//c$ は $0 < H_{ab} < H_{ab}^*$ の範囲では H_{ab} に関し線形的に減少する。これは、最近Koshelevにより提唱されたAbrikosov磁束格子とJosephson磁束格子の共存と交差を仮定した理論[1] に良く合う。また、大井等の報告とも一致する[2]。 $H_{ab} > H_{ab}^*$ では、上記の $H//c$ と H_{ab} の線形関係は失われる。この現象は、 $|90^\circ - \theta| < 3^\circ$ (H_{ab}^* は $\theta = 87^\circ$ から 88° の範囲にある。)で見られる新しい現象であり、磁束格子相転移が別の新しい状態に移行したことを示しているものと考えられる。磁束格子融解転移磁場の面内成分 H_{ab} と磁束格子融解転移温度 T_M (K) の関係を表す図は $H-T$ 相図に相当する。これにより、 H_{ab}^* より低磁場側では3D磁束固体相であり、 H_{ab}^* より高磁場側では準2D磁束固体相(グラス状態)であると考えられる。

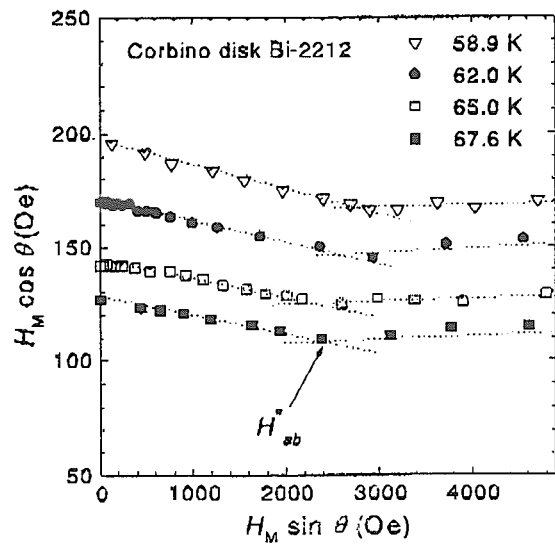


図1 H_M の c 軸方向成分 $H_M \cos \theta$ の面内成分 $H_M \sin \theta$ への依存性

2. ジョセフソン磁束状態のプラズマ共鳴 (和田)

層状構造をもつ高温超伝導体Bi-2212に外部磁場を印加すると、磁場の方向によって異なる形式の磁束が形成される。磁束線は、磁場を垂直方向に印加すると、パンケーキ磁束を形成するのであるが、磁場を傾けていくと、次第に超伝導層に垂直なパンケーキ磁束と超伝導層に平行なジョセフソン磁束からなる階段状の構造を成すようになり、ab面方向に非常に近くなると、外部磁場はすべてジョセフソン磁束として層間に侵入するものと考えられている。(ロックイン状態)このように、ロックイン現象の起きる状態で、ジョセフソンプラズマを用いた共鳴磁場-温度依存性の測定をおこなうと、高温側と低温側とに異なるモードとして共鳴が観測される。この二つの異なるモードのうち、高温側のモードは、磁場の増加に伴いゼロ磁場の共鳴より高温側にシフトしていくという、これまでのc-軸方向と同様な解釈では説明がつかない非常に興味深い結果をもたらす。

われわれは、これまでアンダードープ試料U1、U2、U3($T_c=70\text{K}$ 、 73K 、 78K)、オプティマム試料O1において同様な測定をおこなった。実験は、TE102モードの空洞共振器を用い、シグナルジェネレータもしくはクライストロンによって周波数20、25、34、44GHzのマイクロ波を発振することにより、吸収共鳴を観測した。

図1は試料U1を用い、共鳴の磁場依存性を測定した結果である。周波数20、25GHzにおいて共鳴は低温側モードと高温側モードの二つが観測されるが、周波数が高くなるにつれ、低温側モードは測定温度領域外にシフトしはやく観測されなくなる。その一方で、高温側モードは周波数に伴い低温側へシフトするが、高磁場においてはゼロ磁場よりも高

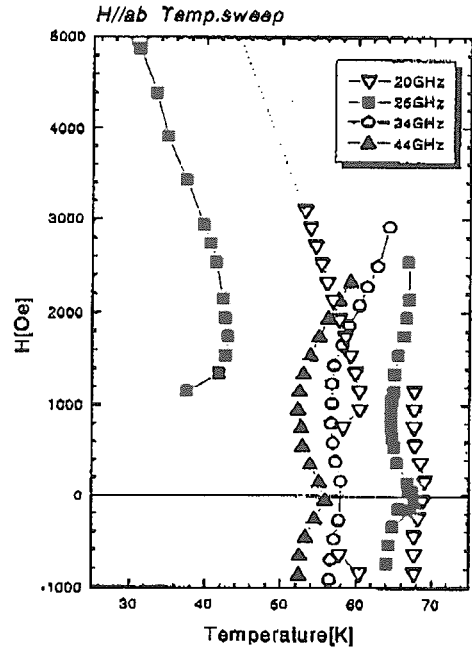


図1. 試料U1 周波数依存性

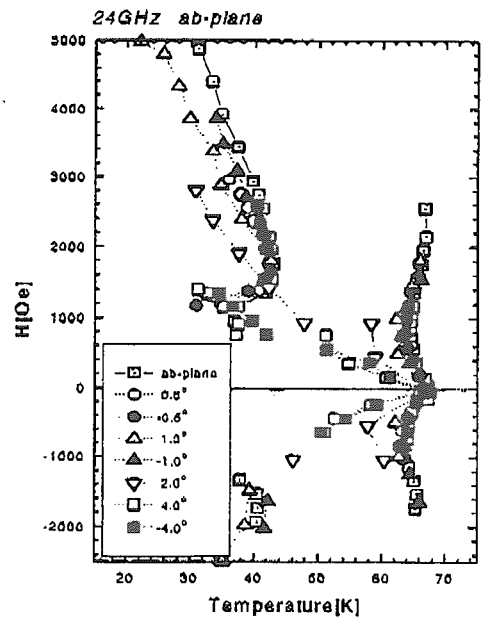


図2. 試料U1 角度依存性

温で共鳴が観測されていることが解る。ここで周波数20GHzを用いた測定の結果は、試料O1を、周波数44GHzで測定した結果と定性的に似通っており、プラズマ周波数(試料の異方性)とマイクロ波の周波数との間にある何らかの関係により、共鳴モードが決定づけられるものと想定される。このようなモードの分離現象、温度に対して多価関数となるようなプラズマ共鳴の振る舞いは、パンケーキ磁束からの延長としては理解が困難と思われる。共鳴周波数の磁場依存性から、これらの二つのモードは、ちょうどプラズマとジョセフソン格子の振動モードの結合が起こり、高温側モードは光学モード(optical mode)、低温側モードは音響モード(acoustic mode)に対応しているように見える。

また、周波数を固定し、共鳴の角度依存性を測定すると、図2のような結果が得られる。磁場をab面方向から傾けていくと、高温側と低温側の共鳴モードは互いに近づいていき、やがて4度(ロックイン角度)以上になると、c軸方向の共鳴と同様な結果を示すようになるのであるが、その動的振る舞いは連続しており、ジョセフソン磁束状態から交差磁束状態へと連続的に移行していることがうかがえる。

3. Ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Do Phuc Hai)

In a hybrid rutheno - cuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru1212) compound, it has been reported that superconductivity occurs at $T_c \sim 0.45$ K even though ferromagnetism sets in at a higher temperature $T_{\text{Curie}} \sim 136$ K. The ferromagnetism does not destroy the superconductivity in this system but accumulating data shows even a surprising fact that it is coexisting with superconductivity. According to the conventional wisdom, the interaction between the two order parameters must expel each other and it has also been supported by the experimental facts in the past. In $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, experimental studies such as static magnetization and muon spin rotation (μSR) strongly suggest that the two ordered states coexist on a truly microscopic scale. It is believed that the ferromagnetism is due to the RuO_2 layers, while the superconductivity is due to CuO_2 layers.

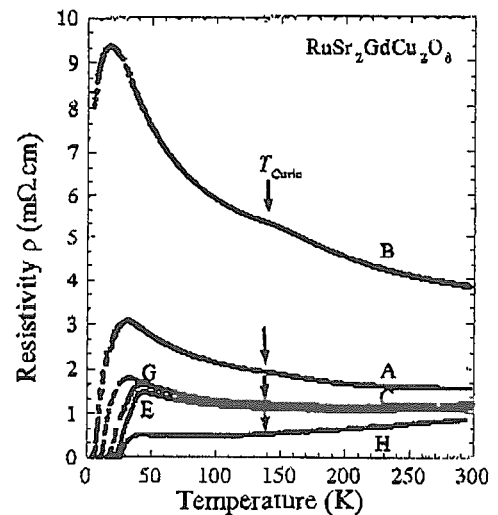


Fig 1. Temperature dependence of resistivity

Here, we present our recent study of synthetic processes of single phase Ru1212 samples and experimental results such as resistivity, static susceptibility magnetization measurements.

$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru1212) samples were synthesized by solid-state reaction of stoichiometric powders of RuO_2 , SrCO_3 , Gd_2O_3 and CuO . Raw materials were first reacted at 960°C in air for 24 hours. The sample was annealed in air at 1050°C , then at 1060°C for periods of 24 hours. After that the sample was annealed in flowing oxygen at 1065°C for a long time. All samples were reground and repressed into pellets several times in order to improve the homogeneity. The X-ray powder diffraction was taken by RIGAKU RINT-2500 X-ray diffractometer step by step at each stage of annealing and the phase formation process was checked. Resistivity was measured by standard dc four-probe method. Magnetic measurements were performed from 2K to 300K up to 5T by a SQUID magnetometer (Quantum Design).

Using the Rietveld analysis an excellent fit was obtained to the expected tetragonal, $P4/mmm$ symmetry structural model with the c/a axis ratio of 3.013 ($a = 3.8397(1) \text{ \AA}$ and $c = 11.5701(3) \text{ \AA}$). The impurity level of the sample is estimated to be less than one percent. Although X-ray measurement is indistinguishable, superconducting transition temperature T_c varies widely as the sample is annealed the longer times at 1065°C . It is speculated that this is perhaps due to the ordering of oxygen as well as the ordering of Ru and Cu.

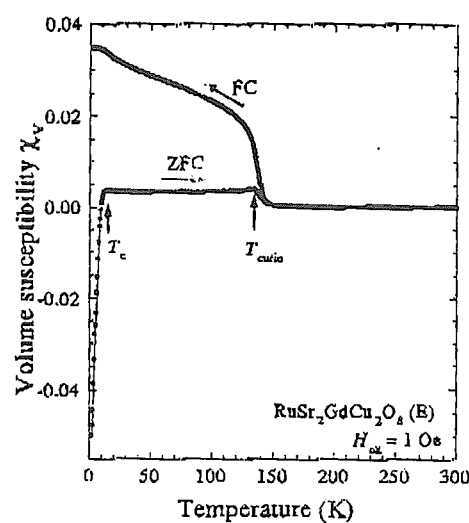


Fig.2. Zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) susceptibility.

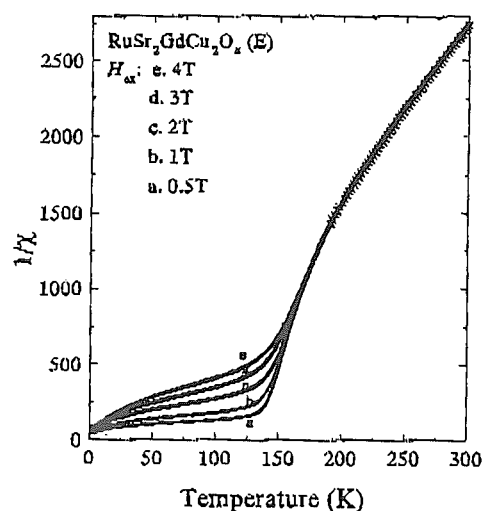


Fig.3. Temperature dependence of inverse susceptibility. The plus signs show fitting data

Figure 2 shows a typical magnetic susceptibility curve, which has a small peak in zero field cooled curve around $T_{\text{Curie}} = 136$ K due to ferromagnetic order and shows diamagnetic signal below 16 K down to 2 K due to superconductivity. At higher temperatures well above T_{Curie} , the inverse susceptibility obtained for different external fields ($H_{\text{ex}} = 0.5$ to 5 T) can be described well by the two components $\chi = C_{\text{Ru}}/(T-\theta) + C_{\text{Gd}}/T$ as shown in fig.3. With best fitting the values of two magnetic moment $\mu_{\text{Ru}} = 1.6 \mu_{\text{B}}$ and $\mu_{\text{Gd}} = 7 \mu_{\text{B}}$ were obtained.

Magnetization curves up to 5 T have also been measured, which are shown in Fig. 4. From the data, saturation magnetic moment is achieved at 2 K and 5 T as $\mu_{\text{tot}} \sim 8.4 \mu_{\text{B}}$. A slightly higher value of $8.7 \mu_{\text{B}}$ is confirmed by high field magnetization measurement up to 55 T at 4.2 K.

This can be expected for a system that contains one Gd - moment per formula unit with $\mu_{\text{Gd}} = 7 \mu_{\text{B}}$ plus one Ru-moment with $\mu_{\text{Ru}} = 1.6 \sim 1.7 \mu_{\text{B}}$. It appears that this value of the Ru-moment is reasonable, if $\text{Ru}^{5+}(4d^3)$ is realized in the low spin state.

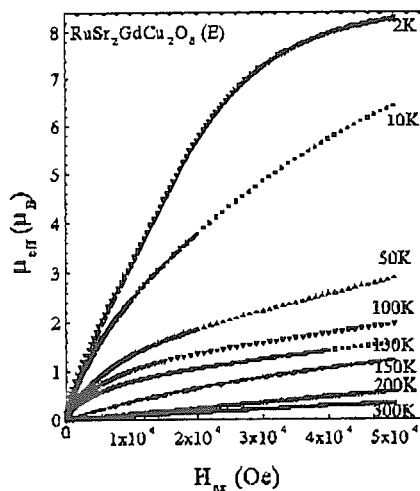


Fig.4. Saturation magnetization as a function of applied field at various temperatures

17.

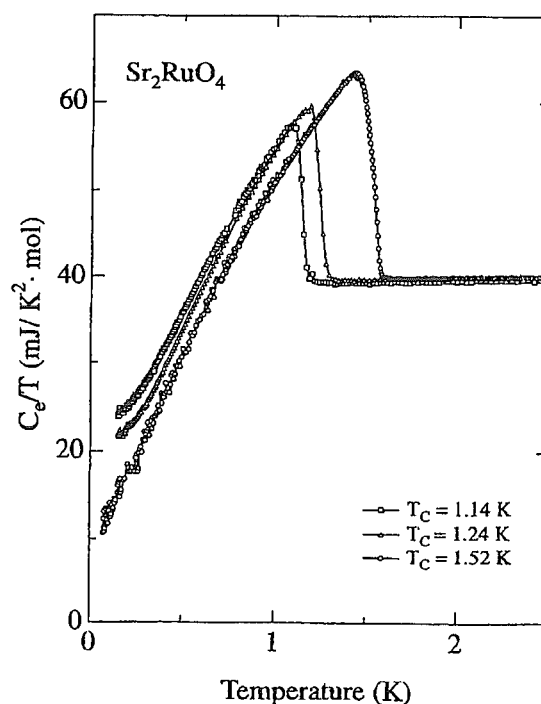
講演題目：	Sr_2RuO_4 の超伝導とフェルミ面
英文題目：	Superconductivity and Fermi surface properties of Sr_2RuO_4
講演者：	撰待力生 ^A , 吉田良行 ^A , 向井厚史 ^A , 大貫惇睦 ^{AB} 阪大院理 ^A , 原研先端研 ^B (英名) R. Settai ^A , Y. Yoshida ^A , A. Mukai ^A , and Y. Ōnuki ^{AB}
e-mail アドレス：	settai@phys.sci.osaka-u.ac.jp

講演要旨：(A 4 版図表込み)

できれば 5 ページ以内にまとめて下さい。

Sr_2RuO_4 は高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同じ層状ペロブスカイト構造で非銅系では唯一の超伝導体である。超伝導転移温度 T_c は約 1.5K で、高温超伝導体に比べ低い。良質の単結晶が得られること、電子状態が実験的にもよくわかっていること、そしてクーパ対の対称性がスピントリプレットであることを示すいくつかの実験結果が報告されていることなど、その興味深い物性から注目を集めている物質である。また、そのエネルギーギャップに関して、理論的に軌道によって異なる大きさを持つギャップモデルや方向によりギャップの大きさが異なるモデルが提案されている。

我々は、 $T_c = 1.52$ [K] の良質単結晶試料の育成に成功し、その試料を用いて低温での比熱、及びドハース・ファンアルフェン効果を測定した。その結果、電子比熱の超伝導状態での温度依存性が T^2 的な振る舞いを示すことがわかった。このことは超伝導ギャップが、ラインノードを持つことを示唆している。また、残留電子比熱係数も 0 K で約 $8 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と見積もられ、試料の質の向上とともに減少している。また、ドハース・ファンアルフェン効果から、2次元フェルミ面特有の山路効果に起因した異常が観測されたので、それらの結果について報告する。



18. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高磁場における渦糸相図

東北大学 金属材料研究所, CREST
西壽照和, 柴田憲治, 小林典男

Magnetization and resistivity measurements were performed in untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) single crystals with different oxygen content. We find that the vortex phase diagram is a strong function of the oxygen deficiency; (1) For fully oxidized YBCO ($y \simeq 7$, $T_c \simeq 87.5$ K), the first-order vortex lattice melting line $T_m(H)$ is observed up to 30 T. (2) For slightly overdoped YBCO ($T_c \simeq 92$ K), $T_m(H)$ and the vortex glass transition line $T_g(H)$ terminate at the multicritical point and the field-driven disordering transition line separates the vortex solid phase into the Bragg glass and the vortex glass phases. (3) For slightly underdoped YBCO ($T_c \simeq 92.3$ K), $T_g(H)$ terminates well below the critical point of $T_m(H)$, indicating the existence of the vortex slush regime by the introduced oxygen deficiency.

Vortex Phase diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in High Fields

T. Nishizaki^{1,2}, K. Shibata¹ and N. Kobayashi^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

²CREST, Japan Science and Technology Corporation, Saitama 332-0012, Japan

1. INTRODUCTION

In the high- T_c superconductors, the effect of the weak point disorder on the vortex phase diagram was studied theoretically and a topologically ordered Bragg glass phase was suggested.[1-4] The upper limit of the Bragg glass phase, namely, the field-driven disordering transition line $H^*(T)$ is connected with the critical point H_{cp} of the first-order vortex lattice melting line $H_m(T)$ and separates the vortex solid into the dislocation-free Bragg glass phase and the disordered vortex glass phase. Recently, a steep increase of the magnetization at H^* in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) is discussed[5,6] on the basis of the field-driven disordering transition theory.[1-4] In this paper, we study the vortex phase diagram as a function of an oxygen deficiency controlled by the annealing condition. We find that the melting transition line and the vortex state near H_{cp} are strongly affected by the disorder.

2. EXPERIMENTAL

Samples in this study are naturally untwinned and detwinned YBCO single crystals.[7] The oxygen content in untwinned YBCO was controlled

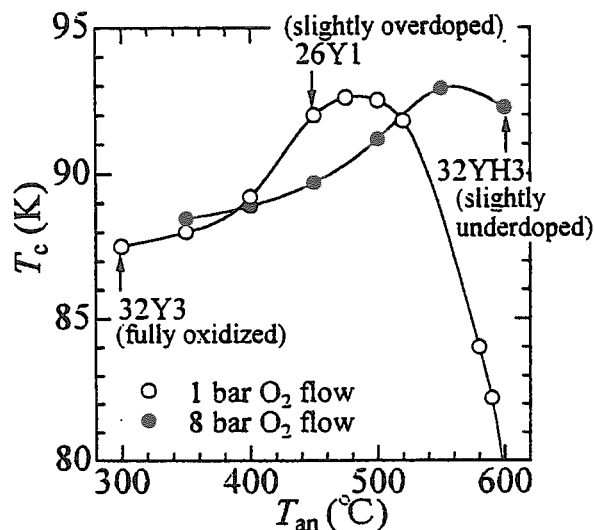


Figure 1. Critical temperature T_c as a function of the annealing temperature T_{an} for untwinned YBCO.

by the annealing under 1 bar and 8 bar oxygen[8] at various temperatures T_{an} as shown in Fig.1. The magnetization measurement was performed by using InSb Hall probes and a 14 T vibrating sample magnetometer (Oxford Instruments).[5] The resistivity ρ was measured by dc four probe method under a current density $J \simeq 1$ A/cm². The magnetic field up to 30 T ($H \parallel$ the c -axis) was generated by a hybrid magnet system (HM-1a*) at High Field Laboratory for Superconducting Materials, IMR, Tohoku University.

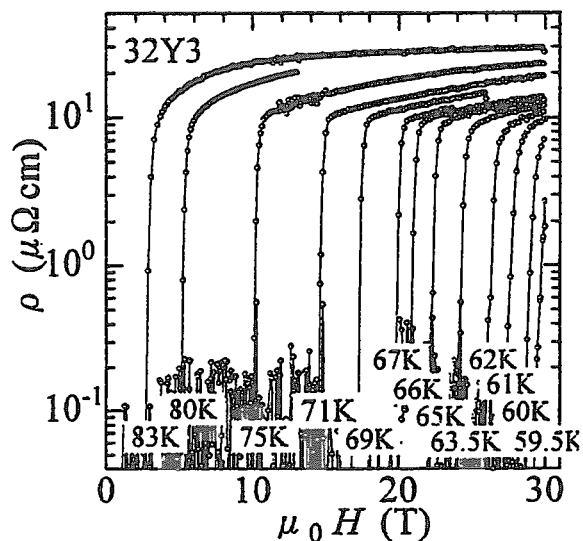


Figure 2. Magnetic field dependence of the resistivity up to 30 T for fully oxidized YBCO #32Y3.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the magnetic field dependence of the resistivity ρ up to 30 T for the untwinned single crystal of YBCO #32Y3 annealed under 1 bar oxygen for 672 hours at 300 °C. The crystal is a fully oxidized sample ($y \simeq 7$) and the critical temperature is $T_c \simeq 87.5$ K. As shown in the figure, the resistivity shows the discontinuous jump due to the first-order vortex lattice melting transition up to 30 T, indicating the higher critical point H_{cp} beyond 30 T for the extremely clean YBCO single crystal.

Figure 3 shows the magnetization (M - H) curves at various temperatures for fully oxidized YBCO #32Y3. The magnetization shows a steep increase at a certain field H^* which is well defined by a sharp peak in the magnetic field derivative dM/dH , [9] indicating the drastic change of the vortex state. In contrast to the case of the slightly overdoped YBCO crystal, [5,9] the second peak H_p for fully oxidized YBCO exists just above H^* . Thus $H^*(T)$ clearly behaves as a characteristic line between two different regions.

Figure 4 shows the vortex phase diagram for fully oxidized YBCO #32Y3 in addition to the transition lines for slightly overdoped YBCO #26Y1 for comparison. [9] The vortex lattice melting line $T_m(H)$ for YBCO #32Y3 is consistent with the extension of the previous results by the specific heat measurements [10] up to 16 T. Although the vortex glass transition line $T_g(H)$ is not observed in YBCO #32Y3, H^* seems to

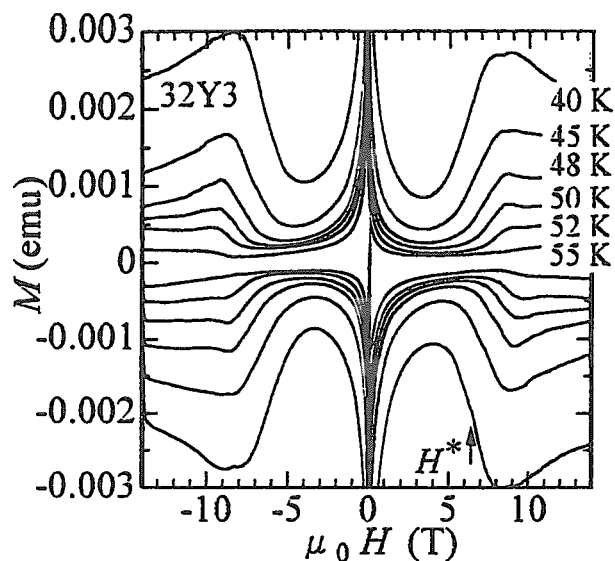


Figure 3. Magnetization curves for YBCO #32Y3.

approach to the critical point $H_{cp} (> 30$ T), similar to the phase diagram of the slightly overdoped YBCO #26Y1. The vortex phase diagram for slightly overdoped YBCO is discussed in the previous paper [5,6,9] and $H^*(T)$ is interpreted as a field-driven disordering transition line. Across $H^*(T)$, the topologically ordered Bragg glass phase with quasi long range translational order shows transition into the vortex glass phase with a strong pinning force, [1-4] so the magnetization increases steeply with increasing field. Since the vortex glass phase is enhanced with increasing point disorder such as the oxygen deficiency, the decrease of H_{cp} and $H^*(T)$ is naturally expected from the disordering transition theories. [1-4] Since the value of H_{cp} for fully oxidized YBCO #32Y3 is at least three times larger than that for slightly overdoped YBCO #26Y1, the vortex phase diagram is strongly affected by the oxygen deficiency.

As mentioned above, H_{cp} at which three phases of the vortex liquid, the vortex glass, and the Bragg glass meet decreases with increasing oxygen deficiency for overdoped YBCO. However, the vortex phase diagram for optimal and slightly underdoped YBCO shows a new feature. Figure 5 shows the normalized resistivity vs. temperature for slightly underdoped YBCO #32YH3 (thick lines) annealed under 8 bar oxygen for 168 hours at 600 °C, including the data for slightly overdoped YBCO (thin lines) for comparison. Although the resistivity for slightly underdoped YBCO #32YH3 shows the sharp drop at the

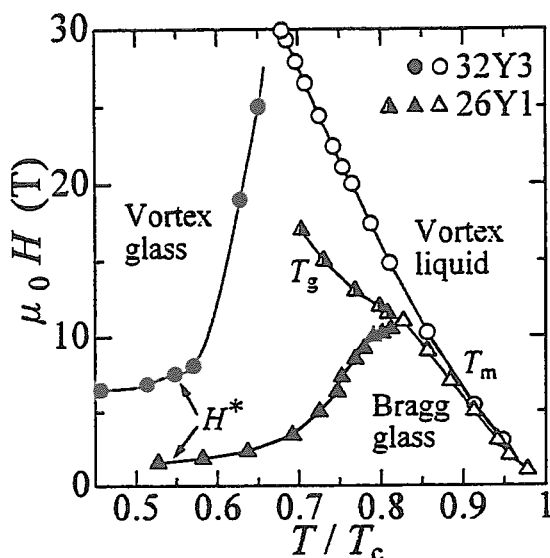


Figure 4. Vortex phase diagram for YBCO #32Y3 and #26Y1.

first-order vortex melting temperature T_m , the resistivity remains below T_m and decreases gradually with decreasing temperature, indicating the second-order transition. As shown in the figure, $T_m(H)$ for slightly underdoped YBCO #32YH3 is consistent with the well defined $T_m(H)$ for slightly overdoped YBCO. The gradual transition in the lower resistivity region is described by the vortex glass theory[11] which predicts the temperature dependence of the resistivity $\rho(T) \propto (T - T_g)^s$ near the glass transition temperature $T_g(H)$. Plotting $[\partial(\ln \rho)/\partial T]^{-1}$ versus T , T_g and the reasonable value of the critical exponent $s \simeq 5 - 6$ are obtained[12] from an extrapolation of the line with a slope $1/s$.

Figure 6 shows the vortex phase diagram for slightly underdoped YBCO #32YH3. The vortex glass transition line $T_g(H)$ decreases with increasing temperature and approaches to the first-order melting line $T_m(H)$ well below the critical point of $T_m(H)$ in contrast to the case of the overdoped YBCO (see Fig.4). Although the magnetization shows the broad second peak H_{cp} in low fields, no remarkable feature is observed near H_{cp} . [9,12] Therefore there is no clear evidence of the Bragg glass phase and the field-driven disordering transition for slightly underdoped YBCO. Worthington et al.[13] discussed the two step nature of the resistivity similar to Fig.5 and introduced a concept of the vortex slush regime between $T_m(H)$ and $T_g(H)$ in proton irradiated YBCO. The results in this study indicate that the Bragg glass phase disappears with increasing

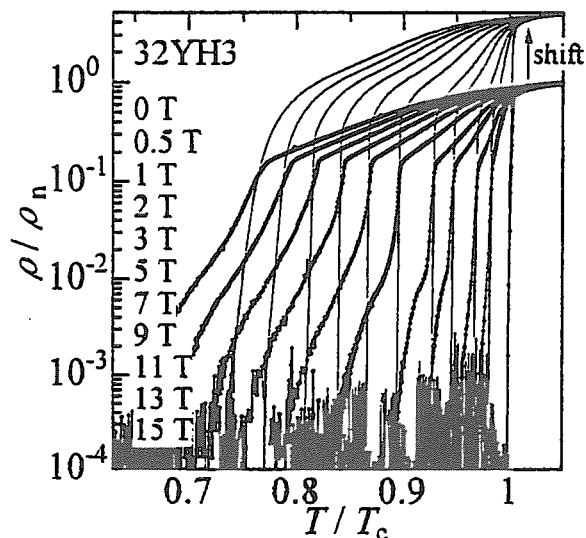


Figure 5. Normalized resistivity vs. temperature for YBCO #32YH3.

oxygen deficiency and the vortex liquid undergoes two transition lines of $T_m(H)$ with no symmetry change and $T_g(H)$ with a symmetry change into the vortex glass phase. For underdoped YBCO with further oxygen deficiency ($T_c \leq 92$ K), the vortex glass transition is the only visible transition,[12] so the vortex slush is observed in YBCO with the limited value of the oxygen deficiency.

4. CONCLUSION

We have studied the effect of the oxygen deficiency on the vortex phase diagram in untwinned YBCO single crystals. For fully oxidized YBCO, the first-order vortex lattice melting is observed up to 30 T. For YBCO in the overdoped region, three transition lines of $T_m(H)$, $T_g(H)$, and $H^*(T)$ are connected with H_{cp} and it decreases with increasing oxygen deficiency; the result is consistent with the field-driven disordering transition scenario. For slightly underdoped YBCO, on the other hand, $T_g(H)$ terminates well below the critical point of $T_m(H)$, indicating the existence of the vortex slush regime between $T_m(H)$ and $T_g(H)$ due to the introduced oxygen deficiency.

REFERENCES

1. T. Giamarchi and P. Le. Doussal, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1530 (1994).
2. D. Ertas and D. R. Nelson, *Physica C* **272**, 79 (1996).
3. J. Kierfeld et al., *Phys. Rev. B* **55**, 626 (1997); D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1964 (1997);

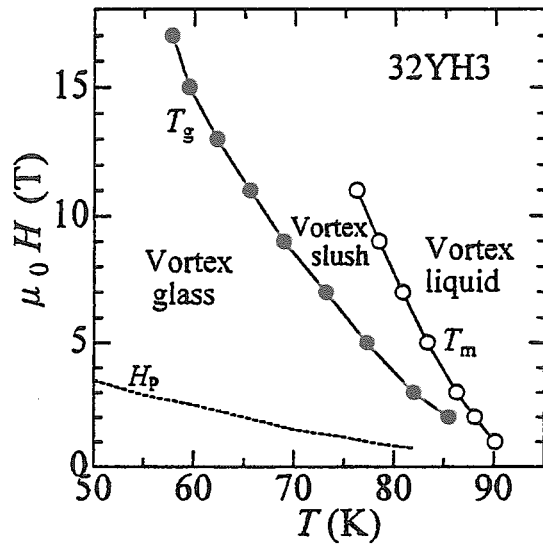


Figure 6. Vortex phase diagram for slightly underdoped YBCO #32YH3.

- V. Vinokur et al., *Physica C* **295**, 209 (1998);
 R. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3998 (1996).
4. M. J. P. Gingras and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **53**, 15 193 (1996); S. Ryu et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2300 (1996); A. Otterlo et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1497 (1998).
 5. T. Nishizaki, T. Naito and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **58**, 11169 (1998); *Physica C* **282-287**, 2117 (1997).
 6. K. Deligiannis et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2121 (1997); H. Küpfer et al., *Phys. Rev. B* **58**, 2886 (1998); S. Okayasu et al., *Physica C*, **317-318**, 633 (1999).
 7. T. Naito et al., *Advances in Superconductivity IX* (Springer-Verlag, Tokyo, 1997), p.601.
 8. K. Shibata et al., *Physica C*, **317-318**, 540 (1999).
 9. T. Nishizaki et al., *Physica C*, **317-318**, 645 (1999).
 10. M. Roulin et al. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1722 (1998).
 11. D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991).
 12. T. Nishizaki et al., *Phys. Rev. B* (to be published).
 13. T. K. Worthington et al., *Phys. Rev. B* **46**, 11854 (1992).

19. 高温超伝導体の NMR — スピンギャップと対称性を中心として

日本原子力研究所
先端基礎研究センター
安岡 弘志

1. はじめに

高温超伝導体の、特に異常金属相におけるスピン（磁気励起）に関しては、核磁気共鳴や中性子散乱による研究が大きな役割を演じ、いろいろな新しい現象が発見されてきている。本講演では、核磁気共鳴（NMR）や核四重極共鳴（NQR）によって得られる物理情報を簡単に概観した後に、ホール濃度と常伝導状態での電子状態との関連とその特徴を典型物質 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c=81\text{K}$)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c=92\text{K}$)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ ($T_c=85\text{K}$) のナイト・シフト、スピン・スピン緩和率 ($1/T_{2g}$)、スピン・格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性から明らかにする。更に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の Cu(2)サイトの核スピン・格子緩和率の温度依存性で顕著にみられる反強磁性磁気励起におけるスピンギャップ的な振る舞い、及びスピン・スピン緩和率や NMR スペクトルの温度依存性から明らかになった超伝導の対称性の問題について議論する。

2. 高温超伝導体のスピンギャップ

銅酸化物高温超伝導体は特徴ある構造をもっており、図 1 に示すような、銅原子と酸素原子が作る二次元正方格子 (CuO_2 面) が磁性や伝導を担っていると考えられている。超伝導を発現する母体は銅原子の磁気モーメントが局在した反強磁性絶縁体である。この母体に、化学的な処理により伝導を担う電荷を注入（ホールドーピングと呼ぶ）し、それがある濃度のところで反強磁性が消失し、高温超伝導が発現するというわけである。超伝導転移温度は適切なホール濃度で最大になり、多すぎても少なすぎても超伝導発現しない。

この CuO_2 面内の銅サイトの磁氣的性質が銅原子磁気モーメント間の反強磁性的なスピンの“ゆらぎ”によって支配されている事は、中性子散乱や核スピン緩和時間 T_1 の温度依存性から、かなり早い時期に明らかな事柄であった。しかも、核スピン緩和率 ($1/T_1T$) の温度依存性が超伝導転移温度 (T_c) 以上のある温度 (T_{\max}) で緩やかなピークを示し低温側で急に減少する事から、我々はこの反強磁性磁気励起に $T_c < T < T_{\max}$ の温度領域で、超伝導ギャップとは異なった、ギャップ的な振る舞いが存在する事を指摘した。このいわゆるスピンギャップの概念は 1989 年 5 月開催された IBM シンポジウムで初めて指摘して以来しばらくはあまり注目されていなかった。しかしながら、最近、種々の特異な輸送現象（電気抵抗、ホール効果の温度依存性）の解釈との関連で注目を浴びている。

ここでは、典型例として $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 83\text{K}$) の実験例を紹介する。銅サイトの $1/T_1T$ の温度依存性を図 2 に示す。この図からも分かるように、 200K 以上の温度領域において、緩和率は温度の下降に伴って通常の金属磁性体のように単調に増大していくが、約 150K 以下では急激な減少を示す。これが、 T_c 以上の金属相でも低温に向かって磁性が失われていくことで説明でき、高温超伝導体のスピングャップと名づけられた。

さて、このスピングャップの形成がホール濃度とどのような関係にあるかは、いわゆる低ホール濃度領域における異常金属相の理論的理解にとって重要である。現在までに得られている色々な高温超伝導物質の緩和率の温度変化より $1/T_1T$ が極大をつくる温度をスピングャップの形成温度 (T_{sg}) として、それらを CuO_2 面内でのシート当たりのホール濃度に対してプロットしてみると約 200K を原点として最大の超伝導転移温度に向かってほぼ直線的な減少が見られる。これらをもとにして、高温超伝導体のスピングャップ相図を模式的に示したものが図 3 である。

さて、この「スピングャップ相図」を説明するいくつかの理論的な試みがなされているが、現在のところ東大の福山グループが提唱している、スピングャップを“Singlet RVB”状態と呼ばれるスピノンの一重項形成によるとするものが有力であると思われる。何れにしても、このスピングャップの存在と高温超伝導発現機構が深く関りあっている事は事実で、この解明が高温超伝導の理解に不可欠であると思われる。

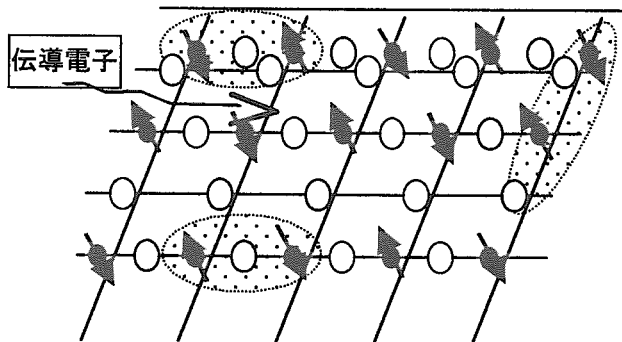


図 1 高温超伝導体の CuO_2 面。黒丸はスピンを持った銅元素、白丸は酸素元素である。影の部分は局所的にスピンが消失した一重項状態 (スピングャップ) を表す。

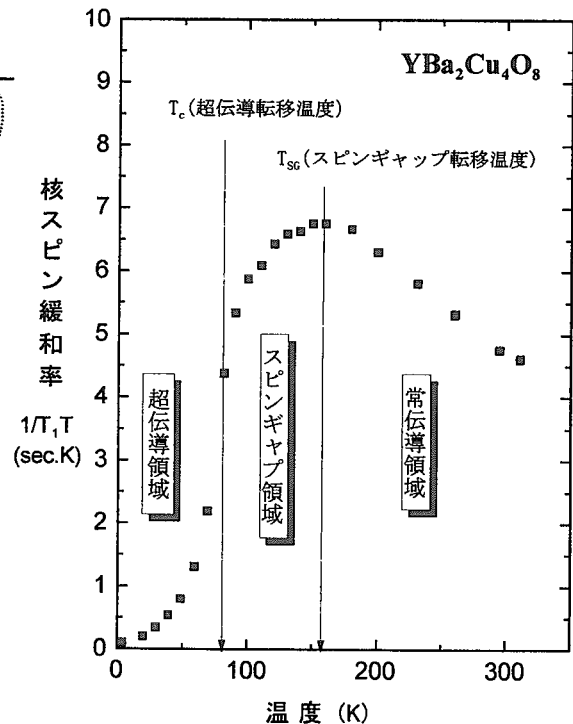


図 2 典型的な高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における核スピン緩和率の温度依存性

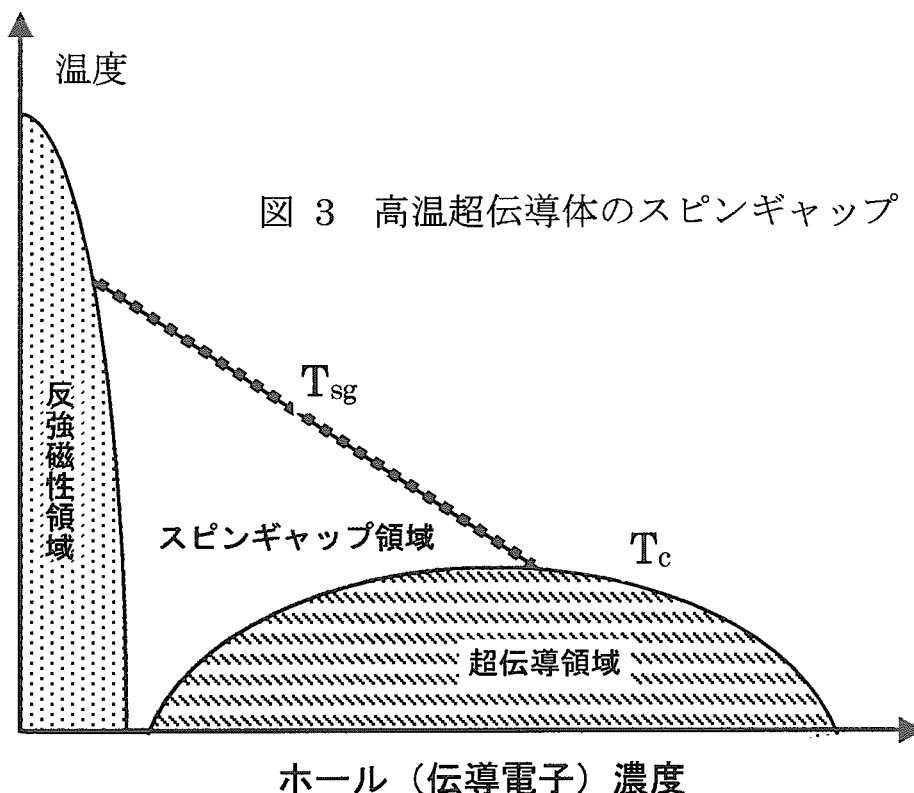
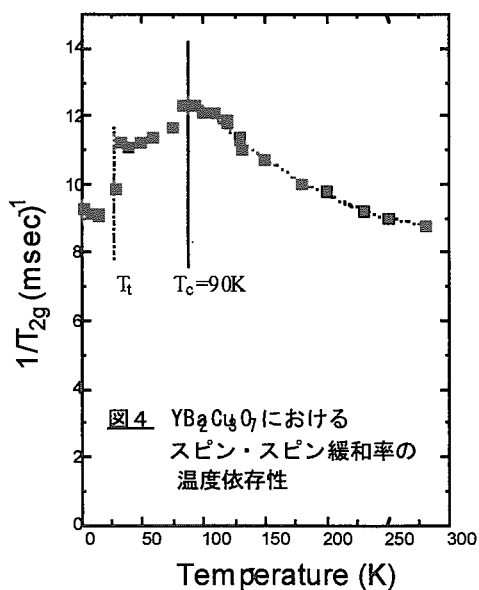


図 3 高温超伝導体のスピンギャップ

3) 超電導の対称性：スピン・スピン緩和とNMRスペクトル

従来、NMR の実験をもとにした超電導の対称性に関しては、NQR を用いた核磁気緩和の T_1 や T_2 の温度依存性から多くの議論がなされてきている。特にスピン・スピン

緩和時間 T_2 の実験から得られる、電子スピン系の励起を介しての間接相互作用による寄与、 T_{2g} は反強磁性波数ベクトル近傍における静的帯磁率に比例している。超伝導転移温度以下でこの静帯磁率は、超伝導の対称性を強く反映した温度依存性を示すことが知られており、従って T_{2g} の温度依存性が対称性を決定するのに重要な手段となり得る。図4に典型例として $YBa_2Cu_3O_7$ の場合の Cu(2) サイトについての NQR によって得られた測定結果を示す。図からも明らかのように、 T_c 以下で静的帯磁率は有限に残っており、 $T_{2g}(T)$ は d-波超伝導の温度依存性を示している。更に興味あることは、約 30K で静的帯磁率が急激に減少する一種の相転移が観測され、低温で



対称性がs波的なものに変化していることを示唆している。

一方、 T_c 以下でのNMRシフトの温度依存性も、それが超電導状態における一様静帯磁率に比例しており、本来は有用な情報を提供するはずのものである。しかしながら、これまでのNMRの報告では、外部磁場下での渦糸状態の形成に伴う局所磁場分布を取り入れた議論は全くなされておらず、ナイトシフトの実験結果にも大きな不確定さが残っていた。しかしながら、我々は $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ($T_c=85K$) において、初めて、渦糸三角格子の形成に伴ったCuサイトにおける局所磁場分布をスペクトル上で観測することに成功した。実験スペクトルの例を図5に示す。又、超電導状態におけるこれらのスペクトルはLondonモデルによりGinzburg-Landau(GL)パラメーターとナイトシフト、磁場侵入長の温度変化で特徴づけられ、各温度におけるスペクトルのbest-fitよりGLパラメーターが約25程度で、ナイトシフト、磁場侵入長の温度依存性がそれぞれ図6のように求まった。又、第3図の温度依存性は、超電導ギャップパラメータがd波(B_{1g})でよくフィットでき、そのときの $\Delta(0)$ は約 $8k_B T_c$ であった。以上の結果より、高温超電導酸化物で初めてNMRスペクトルの形状解析からd波であることが証明された事になる。

図5

$Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ($T_c=85K$) における ^{63}Cu NMRスペクトルの温度依存性。 T_c 以下で渦糸三角格子に伴う局所磁場分布を反映した特徴的なスペクトルが得られている。

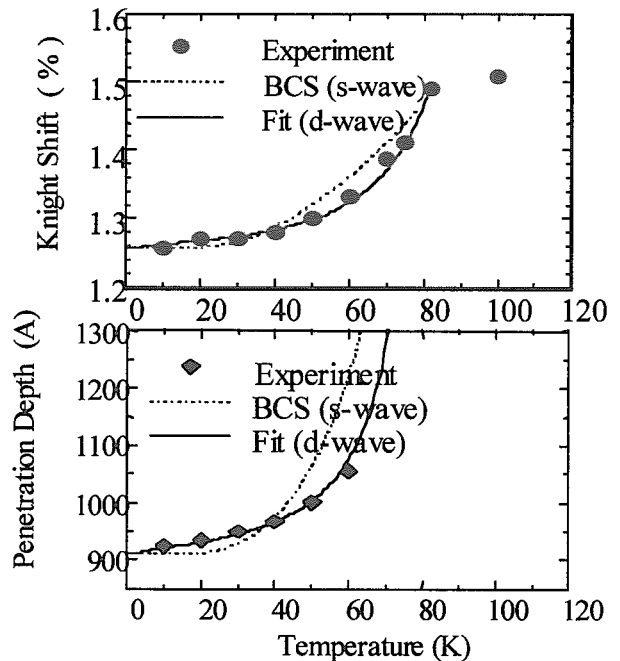
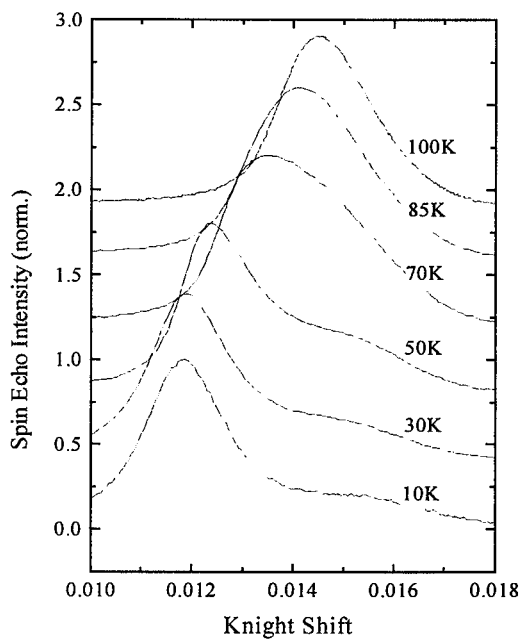


図6

図5のスペクトルを三角格子渦糸状態による磁場の分布として解析した場合のナイトシフト、磁場侵入長の温度依存性。実験結果はd-type (B_{1g}) のギャップパラメータでよく表される。

20.

講演題目： Bi-2212/Ag 線材の電圧－電流特性

英文題目： Electric field vs current characteristics of Bi-2212/Ag tapes

講演者： 金属材料技術研究所 熊倉浩明
National Research Institute for Metals, H. Kumakura

e-mail アドレス： kumakura@nrim.go.jp

講演要旨：

1. はじめに

超伝導線材の電圧－電流特性 (E - J 特性) を調べることは、基礎的な観点のみならず実用上からも極めて重要である。例えば、超伝導マグネットにおけるエネルギーロス、あるいは永久電流モードの運転などは、使用した線材の E - J 特性に直接的に関係している。ビスマス系酸化物線材の有望な応用の一つに高磁界 NMR マグネットがあるが、一般に NMR マグネットは永久電流モードで運転されるため、十分に大きな永久電流が必要となる。最近ビスマス系酸化物線材の開発が進み、これを使用した幾つかの電力機器が検討ないしは試作されているが、一般的にビスマス系線材の E - J 特性は実用的に見て十分ではなく、その改善が望まれる。本稿では、まず始めに我々が作製している Bi-2212/Ag テープの E - J 特性、ならびにこれを用いてマグネットを作製した場合の永久電流の大きさを評価した結果を報告する。次に微細組織の改善による E - J 特性の向上について紹介し、最後にピンニングの改善による E - J 特性の改善について述べる。

2. E - J 特性と永久電流の減衰

図 1 に 4.2K において 18T までの磁界中における Bi-2212/Ag 多層テープ (長さ 10m) の E - J 特性を示す。すべてのデータは測定した範囲内では直線的に変化し、 $E=kJ^n$ のパワー law に従っていることがわかる。これより 18T の高磁界においても実質的にゼロ抵抗の電流が得られると予想される。直線の傾き (n 値) は印加磁界が高くなるに従って小さくなるが、10T 以上では $n \sim 11$ とほぼ一定値をとるようになる。ただし、この n 値は Nb₃Sn などの従来の金属系超伝導線材の n 値である $n \sim 30$ と比較するとかなり小さく、以下に述べるように永久電流モードの運転などには、より大きな n 値が必要である。このような $\log E$ - $\log J$ の直線関係がさらに低電界においても成り立つと仮定して、 $J=J_0 \exp(-Rt/L)$ を用いてコイルの永久電流の減衰率を計算することができる。ここで R は線材 (コイル) の抵抗、 L はインダクタンスである。一例として核磁気共鳴用マグネットの場合は、減衰率は 0.01ppm/h 以下である必要がある。上述の $n \sim 11$ の場合、この減衰率が得られるのは、電流密度を臨界電流密度 J_c ($1\mu\text{V}/\text{cm}$ で定義) の約 30%にしたときであり、ここまで運転電流密度を下げやらないと NMR に必要な小さい減衰率とはならない [1]。上の n 値は 10m の長さを有するテープの値であるが、長さ数 cm の短尺テープでは、現段階でも $n \sim 20$ が得られており、この値で計算すると、運転電流密度は J_c の約 40%にまで向上する。これより、高い永久電流の運転電流密度を得るためには J_c を高めるだけでなく、 n 値を大きくする

必要があると考えられる。

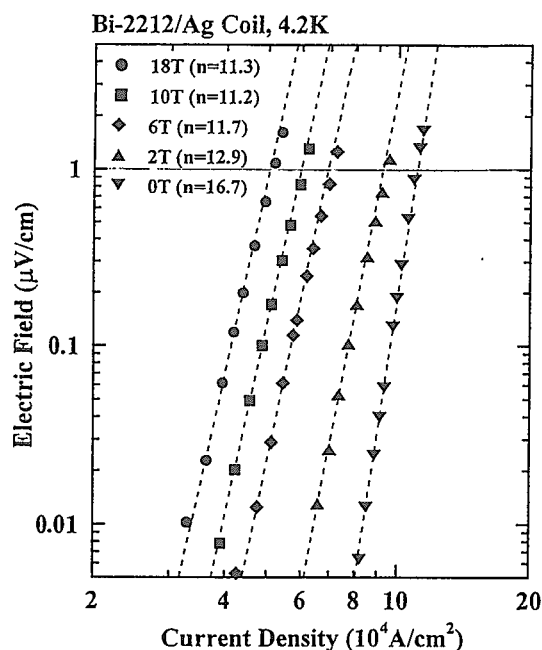


図1 Bi-2212/Ag テープ(長さ 10m)の 4.2K における E - J 特性。

3. 組織改善による E - J 特性の向上

ビスマス系線材の E - J 特性は、線材内部の超伝導体に存在する欠陥や不均一性などの組織に大きく影響されると考えられる。最近、我々のグループでは、Bi-2212 線材において熱処理をする前に前熱処理(Pre-Annealing)と中間加工(Intermediate Rolling)を適用する PAIR 法を開発し、これによって超伝導体の組織を改善することが可能になり、高い J_c を得ることに成功している [2]。このような組織の改善により、 E - J 特性も向上すると期待される。ここでは PAIR 法による多層 Bi-2212/Ag テープ、ならびにこれを用いて作製したダブルパンケーキコイルの E - J 特性を、抵抗法、ならびに直流磁化法で測定し、組織との関係について考察した。

試料は塗布法で作製した四層の Bi-2212 超伝導層を有する多層テープ線材であり、PAIR 法を適用した場合、ならびに適用しない場合の二つの試料を準備した。PAIR 法を適用した場合、4.2K では流せる超伝導電流の値が大きくなって、電極での発熱のために正確な E - J 特性の測定が不可能であった。そこで抵抗法による E - J 特性の測定は、液体ネオン温度 (27.1K) において行った。また磁化法では、試料振動型磁力計 (VSM) を用いて磁化曲線を測定し、これより E - J 特性を評価した。磁化法の場合、磁場の掃引速度から電界(E)を、また磁化のヒステリシス (ΔM) より Bean モデルを用いて電流密度(J)を求めた。

いずれの試料、いずれの測定方法ともに $\log E$ - $\log J$ 曲線は測定範囲内では直線となり、いわゆる n 値を定義することができる。抵抗法の場合、PAIR 法を適用しない試料では 2T の磁界中で n 値は 6.3 であったが、PAIR 法を適用した試料では $n=16.5$ と大幅に大きな値が得られ、顕著な PAIR 法の効果が認められた。図 2 に、PAIR 法を適用した場合、ならびに適用しない通常の場合の短尺テープについて、抵抗法ならびに磁化法で求めた 27K における n 値の印加磁界依存性を示す。抵抗法による場合、PAIR 法によるテープは通常の

テープよりも遙かに大きな n 値を示すが、磁化法の場合は両者のテープの n 値はほぼ等しいことがわかる。実用的に重要なのは抵抗法による n 値であるが、この抵抗法による n 値は微細組織に大きく影響され、一方磁化法による場合は超伝導電流は超伝導性の優れた部分にしか流れないと考えられることから、ピンニング特性や二次元性など、より本質的な特性に影響されると考えられる。以上の考察より、PAIR 法によって n 値（抵抗法）が向上するのは、Bi-2212 層の微細組織が改善されたためと考えられ、ピンニング特性や二次元性には両テープでほとんど差がないことを示唆している。このように現在の Bi-2212 線材で n 値（抵抗法）が大きくないのは不完全な組織によるものと考えられ、さらなる組織の改善で n 値の一層の向上が期待できる。一方、コイルにおいても PAIR 法によって n 値が向上するが、PAIR 法によるコイルの n 値は短尺試料ほどには大きくはない。これはコイル（長尺テープ）の場合は、テープ長手方向の特性のパラツキが E - J 特性に影響を与えるためと考えられる。

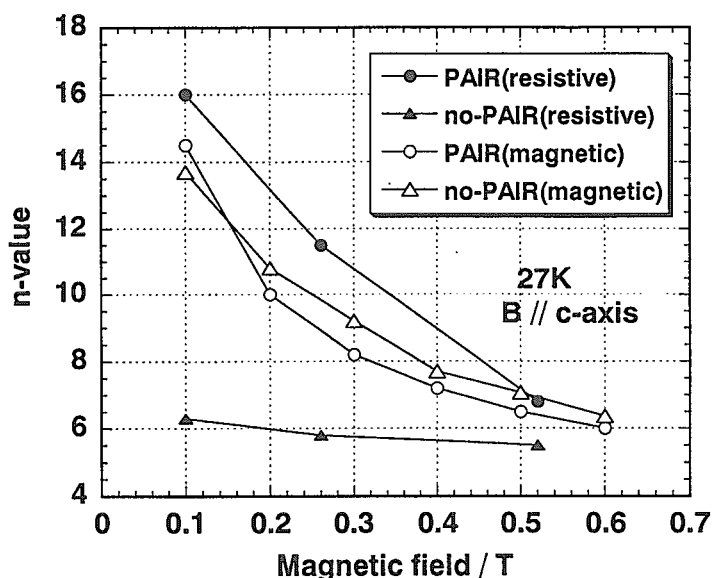


図2 抵抗法ならびに磁化法による Bi-2212/Ag テープの n 値

3. ピンニングの改善による E - J 特性の向上

ここでは、ピンニング特性に影響を与えると考えられる照射効果、ならびにキャリアのドーピング効果が E - J 特性に及ぼす影響を調べた。試料は大気中で熱処理したテープ、1気圧の純酸素中で熱処理したテープ、および大気中で熱処理した試料に 180MeV の Cu^{11+} イオンを照射したテープである。テープはすべてディップコート法で作製した。 Cu^{11+} 照射は原研のタンデム加速器を用いて行い、照射量は 5×10^{10} ions/cm²、 3×10^{10} ions/cm² 並びに 7×10^{11} ions/cm² とした。透過電顕観察の結果、180MeV Cu^{11+} の照射により円柱状の欠陥が導入されることがわかった。比較のために、Bi-2212 単結晶試料についても測定をした。 E - J 特性は試料内に存在する様々な欠陥の影響を避けるためにすべて磁化測定によって評価した。磁化測定は試料振動型磁力計(VSM)を用いて行った。5 ~ 60K の温度において磁界の掃引速度を 0.004 ~ 0.6T/分と変化させて磁化曲線を測定し、磁化のヒステリシス M から J を評価した。 E は磁場の掃引速度から $E=L/4 \times dB/dt$ の関係式を用いて求めた（ただし L

は、試料の辺の長さ)。磁界はすべて c 軸に平行（テープ面に垂直）に印加した。

いずれの試料も 5K の低温においては、 $\text{Log}E\text{-Log}J$ 曲線は測定した範囲で直線となった。その傾き (n 値) の磁界依存性を図 3 に示す。単結晶以外の試料ではいずれも磁界が高くなるに従って n 値は減少する。単結晶においては n 値は一旦減少し、その後磁界と共に除除に増大する。単結晶では他の試料に比べて小さな n 値を示すが、これは単結晶では磁束線のピン止め点が少なく、フラックスクリープが大きいためと考えられる。一方、照射した試料は低磁界で大きな n 値を示すが、磁界と共に急激に減少し、照射量が $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ では 4T において照射しない試料とほぼ同等になる。照射した試料の n 値が磁界と共に急激に小さくなるのは、円柱状欠陥にピン止めされない磁束線の数が磁界と共に増大するためと考えられる。すなわち、照射により導入された円柱状欠陥の間隔が、磁束線の間隔に等しくなる磁界は上述の三つの照射量ではそれぞれ $\sim 1\text{T}$ 、 $\sim 6\text{T}$ および $\sim 14\text{T}$ であるが、円柱状欠陥の分布がランダムであることを考えると、印加磁界がこれらの磁界よりもかなり低い時から、欠陥にピン止めされない磁束線が増えてフラックスクリープが増大し、 n 値が低下するものと考えられる。

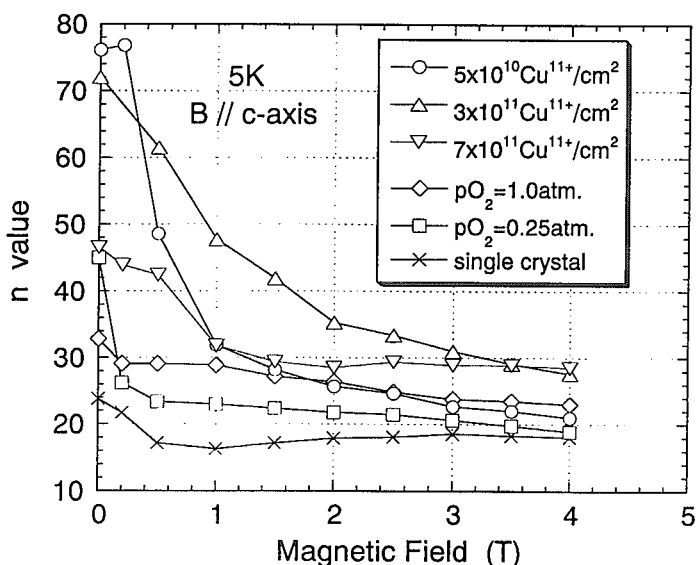


図 3 5K における種々の Bi-2212/Ag テープの n 値の磁界依存性

一方酸素中で熱処理した場合は、大気中で熱処理した試料よりも n 値が大きいが、これはキャリアのオーバードープにより Bi-2212 の異方性が小さくなり、これに伴ってピンニング特性が向上したためと考えられる。またオーバドープした試料では大気中熱処理の場合と同様に n 値の磁界依存性が小さく、4T では照射した試料（照射量： $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ ）よりも n 値は大きくなる。これより、高磁界側の n 値を大きくして流せる永久電流密度を高くするには、ピン止め点の導入よりもキャリアのオーバードープの方が効果的であるとされる。

より高い温度 (25K) における照射した試料の $E\text{-}J$ 特性を図 4 に示す。低磁界では $\text{Log}E\text{-Log}J$ 曲線はすべて直線であるが、 $\sim 1\text{T}$ 以上の磁界では、未照射試料の $\text{Log}E\text{-Log}J$ 曲線は直線にはならず下に凸の緩やかな曲線となる。これは、25K では 1T 付近で磁束線の状態がグラス状態 ($J_c > 0$) からリキッド状態 ($J_c = 0$) に転移したためであると考えられる。

一方照射した試料では、 $\log E$ - $\log J$ 曲線の傾きが急峻になるとともに、1T 以上においても $\log E$ - $\log J$ 曲線は直線となる。これより照射によってガラス-リキッド転移温度が上昇することがわかり、磁束線の温度-磁界状態図において、ピン止め点の導入がガラス状態の拡大に有効であることを示している。さらに温度が上昇して 40K になると、照射試料の $\log E$ - $\log J$ 曲線も下に凸の曲線となり、磁束線はリキッド状になると考えられる。

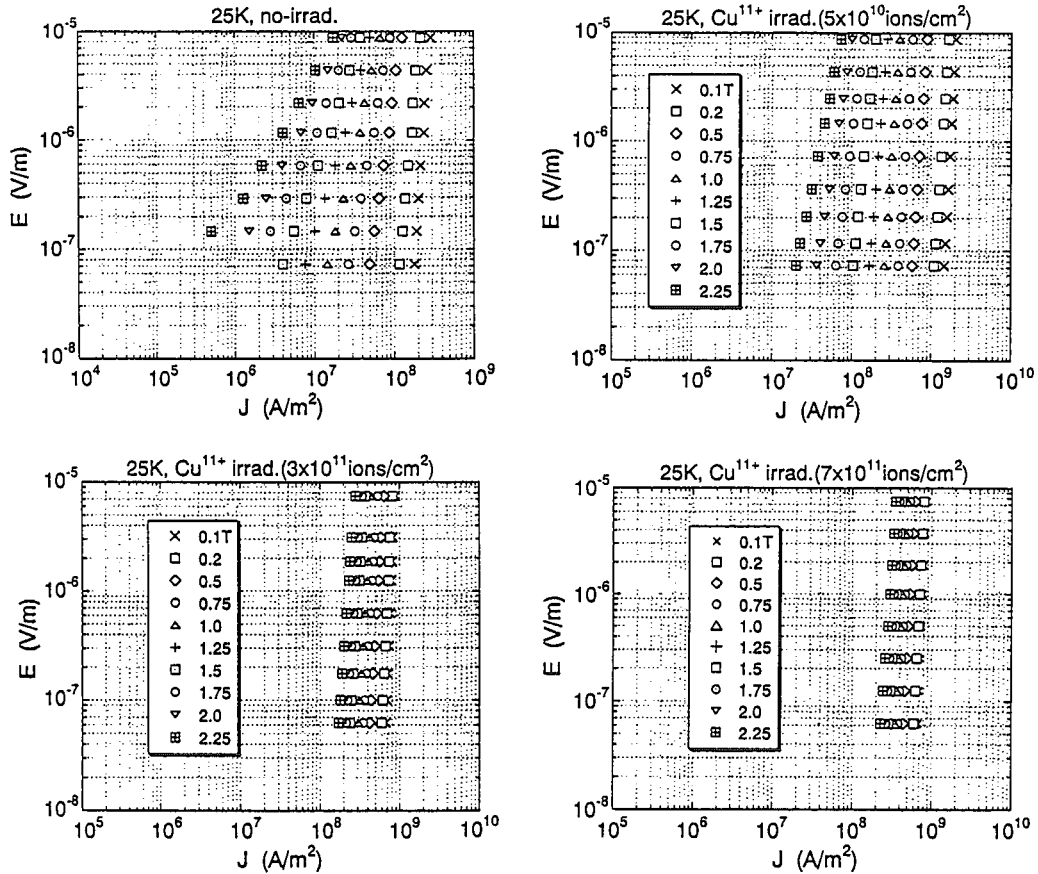


図4 25Kにおける180MeVCu¹¹⁺照射したBi-2212/AgテープのE-J特性

参考文献

[1] H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Hasegawa and Y. Hikichi, *Cryogenics* **38** (1998) 163.
 [2] H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi, *Physica C* **303** (1998) 81.

21. 高速中性子照射及び照射後熱アニーリングによる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶の臨界電流密度の向上

Enhancement in the Critical Current Density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Single Crystals
by Fast Neutron Irradiation followed by Thermal Annealing

東京大学 工学部 萩窪 光慈, 寺井 隆幸, 下山 淳一

Change in properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ single crystals due to fast neutron irradiation followed by thermal annealing is reported, focusing on the critical current density. After fast neutron irradiation with the fluence range of 2×10^{17} to $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, the specimens were annealed in air at 673K, 873K or 1073K for 1h to 24h. The critical current density J_c derived from the magnetization measurement increased due to irradiation and decreased due to thermal annealing for the specimens irradiated with low fluences ($< 10^{18} \text{ cm}^{-2}$), while it decreased due to irradiation and increased due to thermal annealing for heavily irradiated specimens. The change of J_c was highly related to the number, the size and the recovery behavior of radiation-induced defect clusters.

1. 序

超伝導材料内に磁束のピンニングセンターを導入し、臨界電流密度 J_c を高めるための手法として、放射線照射は非常に有力な手法であると考えられる。放射線照射は、不純物元素ドーピングや第二相の析出などの他の方法と比べて、試料作製過程とは独立に用いることができること、したがって材料の種類による制約が小さいこと、また、照射量・照射種・エネルギーなどの照射条件を選択することによりピンニングセンターのサイズ・形状・分布濃度を比較的容易に調整できること、などの利点を持つ。

放射線照射を超伝導材料の特性改質の手法として確立するためには、さまざまな照射量・照射種・エネルギーなどの照射条件について、それによって生ずる構造変化・物性変化との関係を系統的に明らかにすることが必要である。本グループでは現在までに Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$) 単結晶に対して電子線照射、中性子照射、高エネルギーイオン照射等による顕著な臨界電流密度 (J_c) の上昇を報告している¹⁾⁻³⁾。特に中性子照射は、試料全体にわたって等方的な照射欠陥を導入することが可能で、薄膜試料のみならずバルク材の特性改質に有望であると考えられている。室温において高速中性子照射を行った試料中には数 nm 程度の大きさを持つ欠陥クラスターが導入される。これは有効なピンニングセンターとして機能すると考えられる。

中性子照射により導入される欠陥クラスターのサイズは照射中もしくは照射後の熱アニーリングによって変化させることが可能である。アニール処理によって非超伝導領域は超伝導相へと回復し、欠陥

のサイズは小さくなる。そのため、最適照射量を超えて照射することにより低下した J_c はアニールにより回復することが期待されるが、その際のアニール温度は非常に重要なパラメータである。高温におけるアニールでは全ての原子が移動し、格子間原子と空格子点との再結合などにより照射欠陥は消滅する方向に向かう。また、低温におけるアニールでは内部応力の緩和程度の効果はあるかもしれないが、欠陥が消滅したり、超伝導相が回復したりすることはない。一方、中程度の温度におけるアニールにおいては、移動可能な原子が限定されたり、2次的な欠陥集合体が形成されたりするなど、興味深い挙動を示すことが予想される。本研究では、中性子照射量、中性子照射後のアニール温度・アニール時間などのパラメータの臨界電流密度 J_c に対する影響について考察することを目的として実験を行った。

2. 実験

2.1 試料作製

用いた試料は、フローティングゾーン法により作製された Bi-2212 単結晶を、切断及びへき開によって、c 軸に垂直な面が最大の面積を持つ平板状 ($2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度) にしたものである。

銅系酸化物超伝導体は酸素不定比性をとるため、その酸素量に応じたキャリアを持つ。生成直後の試料は成長した結晶が凝固する際に機械的応力を受け、結晶構造が歪んだ状態になると考えられ、1気圧酸素中で結晶成長させるため、結晶中の酸素量は多く、さらに結晶中の酸素濃度分布が不均一である可能性もある。そのため、単結晶棒から取り出し

た試料をアニールし、酸素量の制御を行う必要がある。本研究では空気中において1073Kで72時間のアニールを施し、その直後に室温まで急冷することにより、酸素量の制御を行った。

2.2 高速中性子照射及び照射後熱アニール実験

高速中性子照射は、日本原子力研究所・大洗研究所の材料試験炉 JMTR (Japan Materials Testing Reactor) を用いて行った。Bi-2212単結晶を石英管中に真空封入し、炉心内の冷却水 (< 50℃) 中にて照射した。中性子の入射方向は等方的と考えられる。高速中性子フルエンスは、 2×10^{17} , 6×10^{17} , 3×10^{18} , $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ である。

これらの照射済試料に対して、空気中において熱アニールを行った。アニール温度は、673K並びに1073Kとした。アニール時間は、それぞれの温度について、1h, 3h, 24hとした。アニール中は目的の温度を一定時間保持し、その後試料を室温のアルミ板に載せることで室温まで急冷した。

2.3 臨界電流密度 J_c の測定

振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) を用いて、試料の磁化の外部磁場依存性を測定した。20, 40 及び 60K の測定温度において、試料 c 軸に平行に印加した外部磁場を変化させながら試料の磁化を測定し、磁気ヒステリシス曲線を求めた。測定の手順は以下の通りである。ゼロ磁場中で臨界温度以上から測定温度まで試料を冷却した。その後、ゼロ磁場から一定の磁場掃引速度 dB/dt で最大印加磁場 B_{max} まで磁場を増加させ、さらに $-dB/dt$ の掃引速度で $-B_{max}$ まで磁場を減少させた。その後、 dB/dt でゼロ磁場まで磁場を増加させて一回りの磁気ヒステリシスループを得た。各外部磁場における試料の磁化ヒステリシスの幅 (磁場増加時と減少時の差) ΔM に対して、次式の拡張 Bean モデル⁴⁾ を適用し、試料 ab 面内の臨界電流密度 J_c を算出した。

$$J_c = \frac{2\Delta M}{t(1 - \frac{t}{3l})}$$

(l, t は ab 面内の辺の長さ、 $l > t$)
 単位: ΔM (Am^{-1}), J_c (Am^{-2}), t, l (m)

3. 結果と考察

3.1 J_c の中性子フルエンス依存性

Fig.1 に、臨界電流密度 J_c の中性子フルエンス依存性を示す。フルエンス $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ までは、 J_c の増加が観測された。高速中性子照射済 Y-123 超

伝導体に対する TEM 観察⁵⁾ によると、 $2 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンス範囲において、照射により形成された欠陥クラスター数がフルエンスにはほぼ比例していることが報告されている。このことから、このフルエンス領域における J_c の増加は、フルエンスの増加に伴う欠陥クラスター数の増加によるものであると考えられる。一方、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ を超えるフルエンス領域では、 J_c が未照射試料の値を下回って減少することが観測された。Y-123 に対する TEM 観察結果⁶⁾ において、フルエンス $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の中性子照射によって、欠陥クラスターの重なりや広範囲での結晶乱れが観測されていることから、そのような欠陥の重なりが 10^{18} cm^{-2} 以上での高フルエンス領域における J_c 減少の原因であると考えられる。

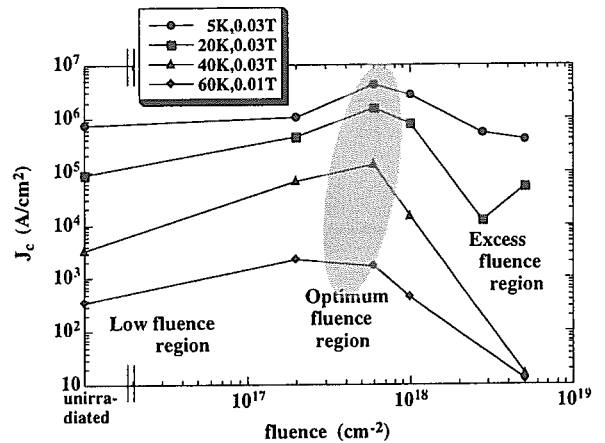


Fig.1 Neutron fluence dependence of J_c

3.2 照射後熱アニリングによる J_c 変化

$2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の幅広いフルエンス範囲の照射済試料に熱アニール (1h, 3h, 24h) を行った場合、フルエンスが最適フルエンス ($6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 以下の場合と過剰なフルエンス領域 ($> 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) の場合とで、熱アニール後の J_c 変化挙動が大きく異なることが見出された。フルエンス $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 及び $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の照射済試料についての J_c のアニール時間依存性を Fig.2, Fig.3 にそれぞれ示す。縦軸は、未照射試料の J_c 値 ($= J_{c0}$) に対する測定された J_c 値の比 (J_c/J_{c0}) である。

Fig.2 に示すように、照射フルエンスが $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ の場合、中性子照射により増加した J_c は、短時間の熱アニールによって大きく減少することが観測された。これは、照射によって試料内に導入された欠陥クラスターのサイズが熱アニールによって小さくなることにより、ピンニングセンターとしての機

能も減少したためであると考えられる。同様の J_c 挙動は、フルエンス $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ を照射した試料についても観測された。一方、Fig.3 に示すように、照射フルエンスが $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の場合、中性子照射により減少した J_c は、短時間の熱アニールによって、照射前の値を超えて増加することが観測された。これは、未照射試料に対する J_c の低下を生ずるほどの重なりを生じた欠陥クラスターが、熱アニールによる欠陥の移動・回復の過程において、ピンングセンターとして非常に適したサイズの複合欠陥を形成したためであると考えられる。同様の J_c 挙動は、フルエンス $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ を照射した試料についても観測された。

また、24h のアニール後の J_c については、Fig.2 (最適フルエンス)、Fig.3 (過剰フルエンス) いずれの場合にも、アニール温度 673K の場合の J_c 値が、アニール温度 1073K の場合よりも高く、また 1073K の場合は、 J_c 値が 1 に近付くことが観測された。

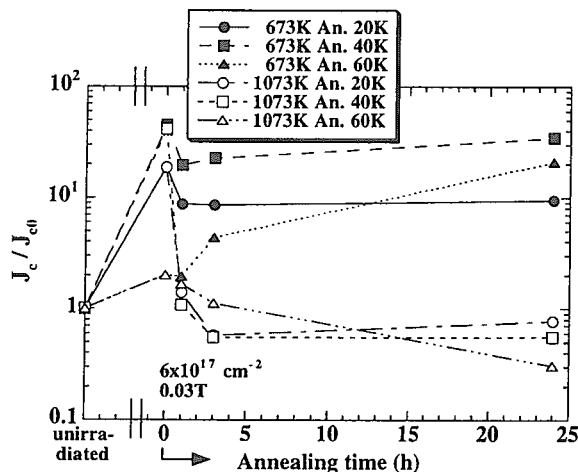


Fig.2 Annealing time dependence of J_c ($6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)

3.3 欠陥形状の変化に関する考察

以上の結果を総合して、高速中性子照射及び照射後熱アニールによる欠陥形状の変化に関するモデルを構築した。Fig.4 にそのモデルを示す。

低フルエンス領域 ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) あるいは最適フルエンス ($6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) の高速中性子フルエンスを照射した場合 (Fig.2)、 J_c は照射によって未照射試料 (Fig.4 (a)) に比べて増加した。これは、照射によって導入された欠陥クラスターが磁束のピンングセンターとして幾分有効に機能しているためであると考えられる (Fig.4 (b))。照射後熱アニールを施すと、1h あるいは 3h の短時間のアニールにより J_c の減少が観測された。24h の長時間アニール後に

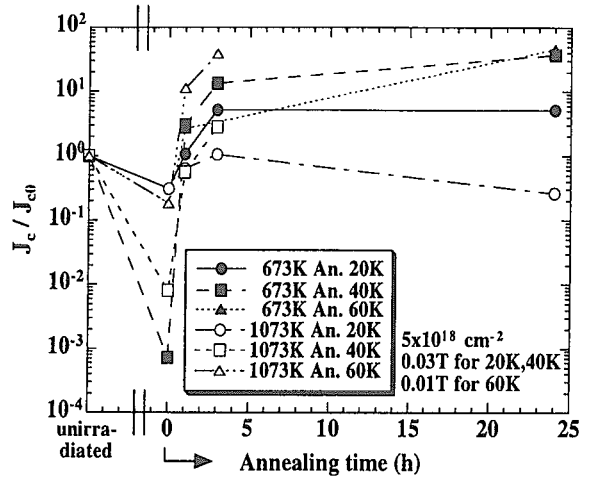


Fig.3 Annealing time dependence of J_c ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$)

ついては、アニール温度 673K の場合の J_c 値が、アニール温度 1073K の場合よりも高く、また 1073K の場合は、 J_c 値が 1 に近付いた。このように、長時間のアニール処理後に、アニール温度の違いによって異なる J_c 値が観測されることは、アニール温度の違いによって、動きやすい欠陥の種類が異なることに起因していると考えられる。Bi-2212 超伝導体に対しアニールを行った場合、アニール温度が 673K 程度では酸素欠陥のみが移動することが知られている。したがって 24h の長時間アニールを行っても、Bi, Sr, Ca, Cu に関する欠陥が回復せずに多数存在するため、 J_c がある程度の値を保っていると考えられる (Fig.4 (e))。ところで、金属に関して得られている知見では、おおよそ $0.7T_m$ (T_m : 融点) 以上の温度で熱アニール処理を行うと、欠陥が完全に回復する再結晶化が生ずることが知られている。1073K のアニール温度は Bi-2212 の融点 (1193K) の約 0.9 倍であるため、1073K のアニール温度においては、Bi-2212 を構成する全ての種類の原子に関する欠陥が移動して、ほぼ全ての欠陥が回復する再結晶化が起こると考えられる。したがって J_c 値が未照射試料の場合とほぼ等しくなると考えられる (Fig.4 (g))。

一方、高速中性子を最適フルエンスを超えて過剰フルエンス領域 ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) まで照射した場合 (Fig.3)、 J_c は照射によって未照射試料に比べて減少した。これは、高速中性子照射した Y-123 に関する報告^{5),6)} にもあるように、 $>10^{18} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンス領域での過剰な欠陥クラスターの導入により、欠陥の重なりや広範囲での結晶乱れが生じ、超伝導性が損なわれたためであると考えられ

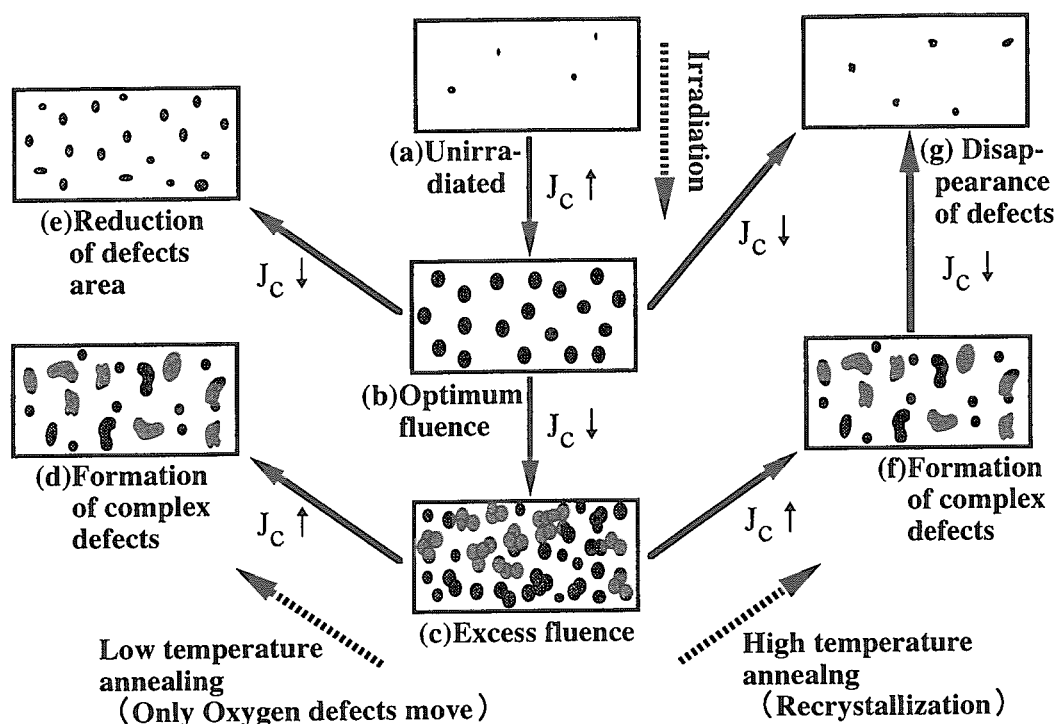


Fig.4 Schematic drawing of defect structure by irradiation and annealing

る (Fig.4 (c))。 J_c が低下した後、アニールを行うことよって、 J_c は照射前の値を超えて回復する。これは、広範囲で重なった欠陥がアニールにより移動・回復する過程において、磁束のピンニングに非常に有効なサイズの複合欠陥が形成されたためであると考えられる (Fig.4 (d)(f))。24hの長時間アニールを行った場合、アニール温度が673Kの場合、酸素欠陥のみの移動が生じ、その他の移動しない欠陥が残留する考えられるため、比較的高い J_c 値が保たれ (Fig.4 (d))、アニール温度1073Kの場合、短時間のアニールで形成された複合欠陥 (Fig.4 (f)) は、再結晶化により消失し (Fig.4 (g))、 J_c 値が1に近付くと考えられる。以上のことは、Fig.4に示したモデルにおいて、アニール温度の相違が、照射直後の (c) の状態から、照射前よりも大きな J_c 値を取る (d) や (f) を経て (e) へ至る複合欠陥生成及び欠陥回復プロセスの進行に重大な影響を及ぼしていることを示唆している。

4. 結論

Bi-2212単結晶に対する高速中性子照射及び照射後熱アニールが、臨界電流密度 J_c の変化に対して及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

- 比較的低フルエンス ($< 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) を照射した試料については、照射による J_c の増加と、

熱アニールによる J_c の減少が観測された。一方、過剰フルエンス ($> 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) を照射した試料について、適当な条件でアニールを行うことにより、照射により減少した J_c が照射前の値を超えて大きく向上することが観測された。このことから、過剰に中性子照射した後の短時間熱アニールは、高温における J_c 向上の有効な手法であると考えられる。

- 異なるアニール温度における J_c のアニール時間依存性を比較した結果、欠陥の回復挙動はアニール温度によって大きく異なることが観測された。これらの結果を踏まえて、高速中性子照射及び照射後熱アニールによる欠陥形状の変化に関するモデルを構築した。

参考文献

- 1) T.Terai et al., *Physica C* 282-287 (1997) 2285.
- 2) T.Kobayashi et al., *Advances in Superconductivity X* (Springer-Verlag, Tokyo, 1998) p.485.
- 3) K.Ogikubo et al., *Advances in Superconductivity XI* (Springer-Verlag, Tokyo, 1999) p.541.
- 4) E.M. Gyorgy et al., *Appl.Phys.Lett.* 55 (1989) 283.
- 5) M.A. Kirk, *Cryogenics* 33 (1993) 235.
- 6) M.A. Kirk et al., *Phil.Mag.Lett.* 62 (1990) 41.

22. 重イオン照射した Bi-2223 線材の磁化特性

(Vortex State of Heavy Ion Irradiated Bi-2223 Tapes)

筑波大学物質工学系
日本原子力研究所
理化学研究所

池田 博, 吉崎亮造
黒田直志*, 岩瀬彰宏
神原 正

要旨

実用化に最も近い銅酸化物高温超伝導体として Bi-2223 線材が有力である。配向化された Bi-2223 銀シース線材では、4.2K において高磁界中でも従来線材の性能を超える 10^5A/cm^2 以上の臨界電流密度が得られている。しかし、高温超伝導体特有の大きな異方性や短いコヒーレンス長などにより熱ゆらぎが大きく、高温(77K)では臨界電流密度が制限され応用の観点からは重大な問題である。それゆえ Bi-2223 におけるピンニング特性の改善が望まれている。今回、我々は Bi-2223 テープ線材に重イオン照射することにより柱状欠陥を作り、柱状欠陥と磁束との相互作用について調べたので以下に報告する。

試料の Bi-2223 Ag-Cu 合金線材は組成比が $\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_y$ の原料粉を用意した。ここで Cu の量が少ないのはシース材から Cu の拡散があるためである。シース材には置換元素として Ti, Zr, Hf などを 0.1at% 混ぜ合わせた。重イオン照射は理化学研究所において 3.5GeV $^{16}\text{Xe}^{31+}$ イオンを照射した。この時のピン密度は $7.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ で、マッチング磁場は $B_{\phi}=1.4\text{T}$ である。照射前と照射後の試料について磁化測定を行った。図 1 に示したのは、磁場を c 軸に平行に印加した場合の重イオン照射前と照射後の各試料の不可逆温度を外部磁場に対してプロットした図である。この図から、重イオン照射後の試料の不可逆曲線は照射前に比べて明らかに磁場、高温側にシフトしている。照射前試料では Ag sheath 線材と Ag-Cu 合金線材で不可逆曲線の変化は小さいが、重イオン照射後では大きく変化している。Ag シース線材は照射試料後でも外部磁場が 4T 以上では照射前と同じ不可逆曲線となっている。一方、Ag-Cu 合金線材では 5T でも照射前より高磁場、高温側にシフトしている。図 2 に示したのは、磁場を ab 軸に平行に印加した場合の重イオン照射前と照射後の不可逆温度を外部磁場に対してプロットした図である。図 1 の磁場を c 軸に平行に印加した場合よりもさらに不可逆曲線が高磁場、高温側にシフトしている。そこで、図 3 では磁場を c 軸から 45 度傾斜した状態で印加した場合の不可逆温度を加えて外部磁場に対してプロットした。この図から外部磁場が 1T までは磁場の方向によらず不可逆曲線は変化していない。しかし、1T 以上では磁場の方向に依存して不可逆曲線は変化し CuO_2 面に対しての印加磁場の方向が平行になるにつれて不可逆曲線は高磁場、高温側にシフトしている。

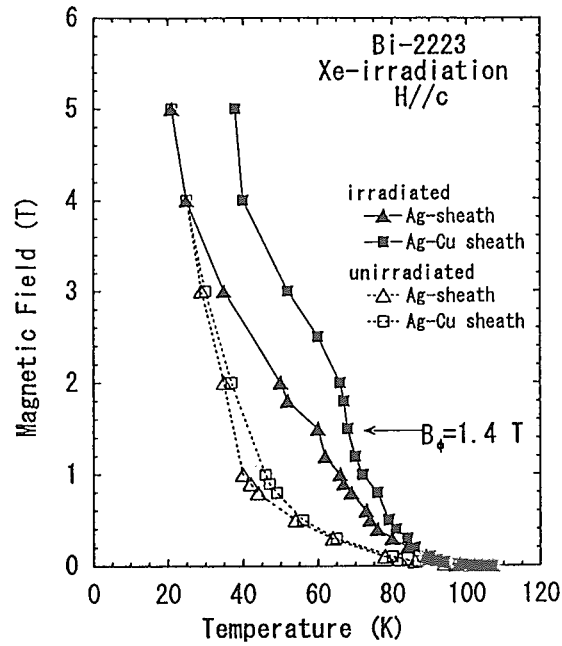


図 1 Bi-2223 線材の重イオン照射前と照射後の各試料の不可逆曲線

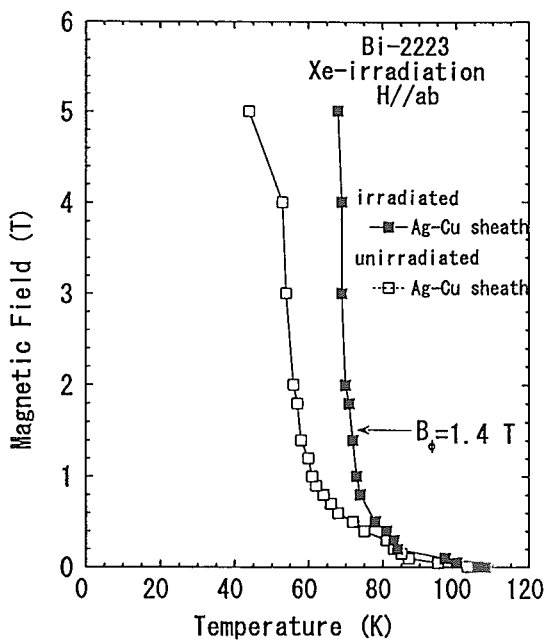


図 2 磁場を ab 軸に平行に印加した場合

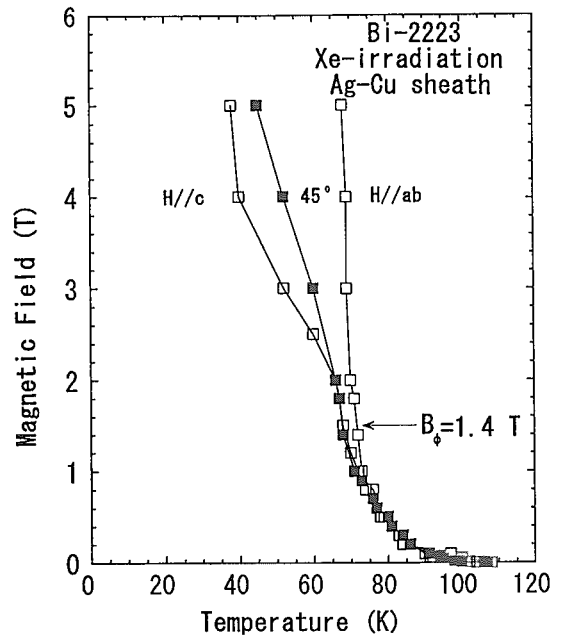


図 3 磁場方向による不可逆曲線

[参考文献]

1. Kazumata, Y, Okayasu, S, Sataka, M and Kumakura, H (1998) Phys. Rev. B 58 5839-5847

*現在 東北大学金属材料研究所勤務

23. 低エネルギー軽イオン照射による点欠陥と超伝導特性の関係

The Relationships between Point Defect and Superconducting Properties on Low Energy Light Ions Irradiation

佐藤高広¹ 笹瀬雅人 岡安悟 北條喜一T.Satou¹, M.Sasase, S.Okayasu and K.Hojou茨城大理¹, 日本原子力研究所

1.序

酸化物高温超伝導体の臨界電流密度(J_c)向上の有効な方法にイオン照射法がある。イオン照射により超伝導体内に導入された照射欠陥のサイズ・密度・分布・形状は、 J_c と密接な関係がある。一般に、高エネルギー重イオン照射によって形成される柱状欠陥は、有効な磁束のピン止め点として働くことが知られている。一方、低エネルギー軽イオン照射によって導入される点欠陥は、比較的弱いピン止め点と考えられる。しかしながら、点欠陥が有効に作用している場合もあるため[1][2]、点欠陥の特性を明らかにすることは、超伝導性改善において非常に重要であると考えられる。本研究は、酸化物高温超伝導体に低エネルギー軽イオン照射を行い、結晶構造と J_c の関係を調べ、点欠陥と超伝導体の関係について検討した。

2.実験

試料は、MgO 基板上に C 軸配向した膜厚 250nm の超伝導薄膜 ($\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$) を用いた。照射は 45keV の He^+ イオンと 22.5keV の H^+ イオンを、照射量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{16}$ (ions/cm²) で、室温にて C 軸に平行に行った。照射前後の C 軸格子定数は X 線回折装置(XRD)を用いて測定した。磁化測定は、超伝導量子干渉計(SQUID)を用いて磁場を C 軸に平行に印加して行った。ヒステリシス曲線に対して拡張ビーンモデルを適用して J_c を決定した[3]。 T_c は 10G 時の磁化曲線から決定した。Fig. 1, Fig. 2 に TRIM コードの計算結果をしめす[4]。59.2%の He^+ イオンが、93.1%の H^+ イオンが超伝導体内に注入されている。以下の議論は、照射量をダメージ量に換算した dpa (displacement per atom) を用いる。

3.結果

照射による結晶構造の変化を調べるために、C 軸格子定数の値を求めた。Fig. 3 から、C 軸格子定数の値は He^+ イオンと H^+ イオンに対して 2×10^4 dpa 付近から増加することが分かる。照射に対する T_c の影響を調べた。Fig. 4 から T_c は、両イオン照射に対して 2×10^4 dpa 以上で急激に減少し、超伝導性が消失することが分かる。また、照射による J_c の変化を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。両イオン照射に対して J_c の dpa 依存性に違いがみられた。 He^+ イオン照射における J_c は、 2×10^4 dpa 以下で増加し、 H^+ イオン照射における J_c は、dpa に対して単調に減少した。

講演において、 J_c に対するイオン種の効果を明らかにし、結晶構造の変化と超伝導特性の関係について述べる。

参考文献

- [1] K. Shiraishi, T. Kato and J. Kuniya, Jpn. J. Appl. Phys. **28** L807-809 (1989)
- [2] M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou, Surf. and Coat. Tech. **103-104** 360-364 (1998)
- [3] E. M. Groggy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, Appl. Phys. Lett. **55** 283-285 (1989)
- [4] J. P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. **174** 257 (1980)

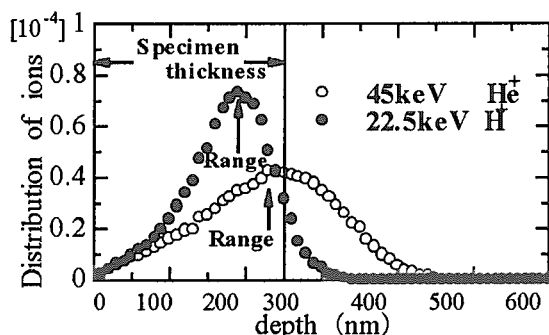


Fig. 1 45keV He⁺、22.5keV H⁺照射におけるイオン分布。

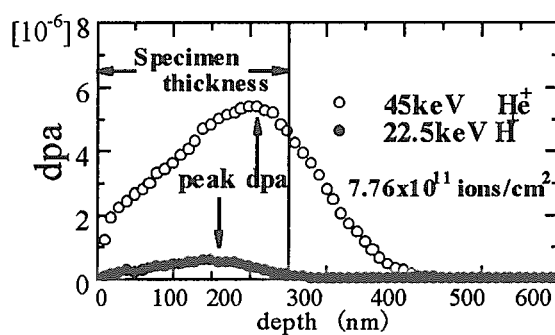


Fig. 2 45keV He⁺、22.5keV H⁺照射におけるdpa分布。

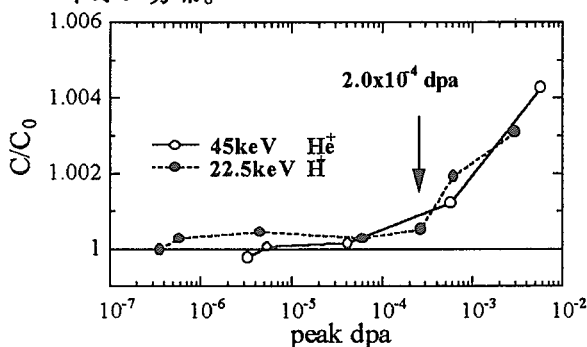


Fig. 3 C軸格子定数のpeak dpa依存性。

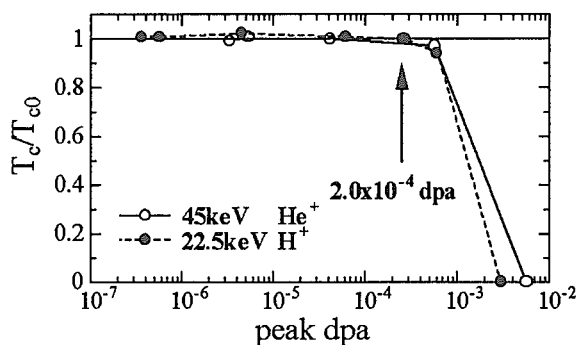


Fig. 4 T_c/T_{c0} のpeak dpa依存性。

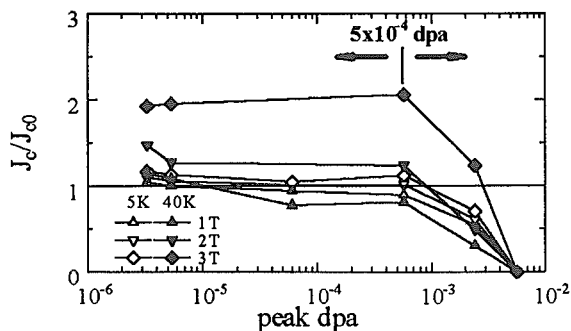


Fig. 5 45keV He⁺照射における J_c/J_{c0} のpeak dpa依存性。

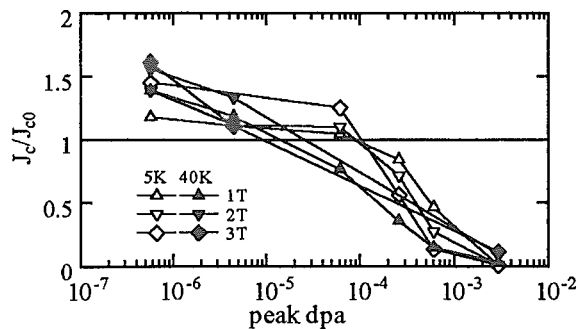


Fig. 6 22.5keV H⁺照射における J_c/J_{c0} のpeak dpa依存性。

24.

講演題目： バルク QMG-YBCO 試料のピン止め特性

英文題目： Pinning properties of bulk QMG-YBCO samples.

講演者： 岡安 悟、数又幸夫、黒田直志、笹瀬雅人、岩瀬彰宏、神原正*

日本原子力研究所、理研*

(英名)

S. OKAYASU, Y. KAZUMATA, N. KURODA, M. SASASE, A. IWASE and T. KAMBARA*

Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, 319-1195 Japan

Riken, Wako-city, Saitama 351-0198, Japan*

e-mail アドレス： okayasu@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

講演要旨：

QMG法で作製したYBCOバルク試料のピン止め特性について、プロトン照射およびX e照射の場合をそれぞれ比較して議論する。Quenched Melt and Growth Method(以下QMG法)で作製したYBCO試料は、試料中に非超伝導相のY211の微小粒子(直径約1μm)が分散して存在する。このためY211微小粒子がピン止め中心として働くことから強いピン止め特性を持つことが知られている。この物質のピン止め特性を理解し、さらにピン止め特性を改善するために、イオン照射を行い試料中にピン止め中心を付加しピン止め特性がどのように変化するかを調べた。試料は(株)新日鐵先端技研の手島英一氏より提供していただいたもので、試料中にY211を約30mol%含んでいる。イオン照射は原研タンデム加速器、および理研のリングサイクロトロンを用いて行った。異なる欠陥によるピン止めの違いを見るために2種類の照射を行った。ひとつは高エネルギーの重イオン照射(3.5GeV-Xe)でこれにより試料中に円柱状の欠陥を導入する。もう一方は高エネルギーの軽イオン照射(30MeV-p)でこの場合は試料中にクラスター状の欠陥がランダムな分布を持って生成される。どちらの場合も照射するイオンビームは試料のc軸と平行になるような配置で照射を行った。

超伝導体のピン止め特性を調べるため、臨界電流密度 J_c 、不可逆磁場 B_{irr} 、および磁化の長時間緩和の測定を行い、照射の前後で比較を行った。測定はカンタムデザイン社のMPMSおよびPPMSを用いた。

はじめにプロトン照射をした場合をとりあげる。図1は30MeVプロトンを 1×10^{16} p/cm²照射した場合の照射前後での臨界電流の変化を示したものである。臨界電流密度が全ての温度範囲にわたって1テスラで増大するという特徴的な振舞いを示す。この照射によって試料中に導入された欠陥は直径が10Åのものが100ppmの濃度でランダムに分布していると考えられ、そのため高い磁場領域では十分なピン止め力を有していないと思われる。しかしながら欠陥の大きさはコヒーレンス長程度であるため効率よく磁束をピン止めすることができ、広い温度範囲にわたって J_c の増大が観測されたと考えられる。

F_p について同様の比較をしたのが図2である。 F_p は $b=B/B_{irr}$ として $F_{p,max} \cdot b^p (1-b)^q$ に比例した形で表される。 $F_{p,max}$ は最大のピン止め力をあらわす。この場合照射の前後で p および q の値は変わらず、それぞれ1と4の値である。どちらの場合も不可逆磁場 B_{irr} と不可逆温度 T_{irr} 、不可逆磁場 B_{irr} と最大ピン止め力 $F_{p,max}$ の間にべき乗則が成り立ち、 F_p は $F_p = C \cdot (1-T/T_{irr})^n \cdot b^p (1-b)^q$ と表される。照射の前後で F_p の基本的な磁場依存性が変わらない。プロトン照射によって導入される欠陥は、試料中に元々存在しているランダムなピン止め中心と同じランダムピンなので(その大きさは違うが)、ピン止めの基本的な特徴を変えないことがわかる。未照射の試料では高温高磁場領域で F_p にピーク効果に起因する構造が見られるが、これは上記の経験式では記述できない。ピーク効果はランダムピンとは異なる起源で起きているものと考えられる。

次に重イオン照射の場合を考える。この場合はc軸方向に延びた直径数nmの円柱状欠陥が不規則な配置で分布する。照射量は 1×10^{11} ion/cm² でマッチング磁場は2テスラに相当する。円柱状欠陥はBi系試料では J_c や B_{irr} の改善に大きな効果を示すことが知られているが、もともと強いピン止め力を有するQMG試料にはあまり効果がない。図3はこの時の臨界電流密度 J_c の変化を示したもののだが、照射前は弱いピーク効果が見られていたのが、照射することでそれが見えなくなった以外は J_c に大きな変化は見られない。また不可逆磁場も大きく改善されることはなかった。

この照射における特徴的な変化は磁化の長時間緩和において見られた。図4に緩和の温度変化の様子を示す。磁場が1テスラの場合は照射の有無で変化はなく、磁化の大きさは温度上昇に伴って単調に減少していくが、2テスラ以上の場合には60Kで緩和に変化が見られる。低温ではもともと存在しているY211によるピン止めが支配的であったのが、温度上昇に伴う熱揺らぎの増大でそのピン止め力が減少する。一方円柱状欠陥のピン止め力は比較的高温まで強いピン止め力を有しているから相対的に円柱状欠陥のピン止め力が大きくなり、この温度領域で逆転したのではないかと考えられる。しかしながらこれについては疑問点も多く、現在詳細な測定を行っているところである。

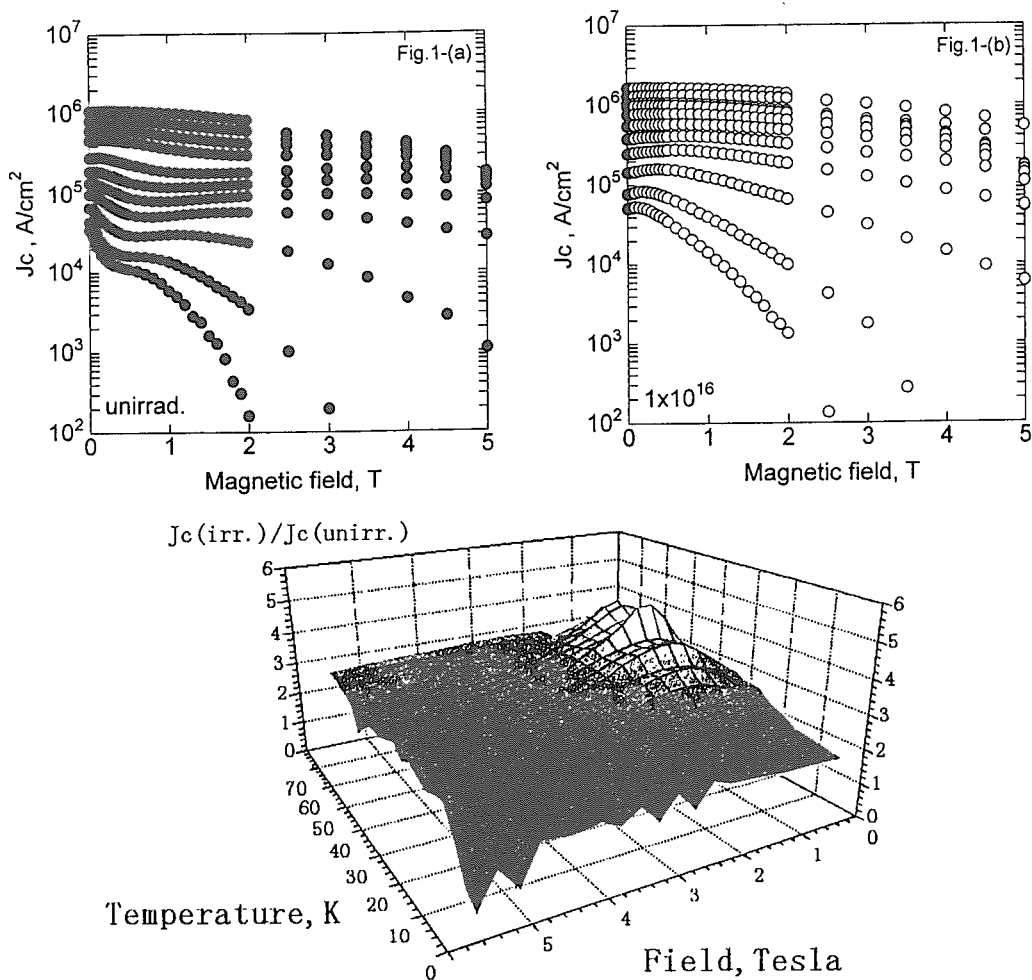


Fig.1-(c)

- Fig. 1 -(a) Field Dependence of J_c for the unirradiated sample at different temperatures. Measured temperatures are 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 77 and 80K, respectively.
- (b) Field Dependence of J_c for the proton-irradiated sample at different temperatures. Measured temperatures are the same with Fig.1-(a).
- (c) Comparison of J_c between unirradiated and proton-irradiated sample.

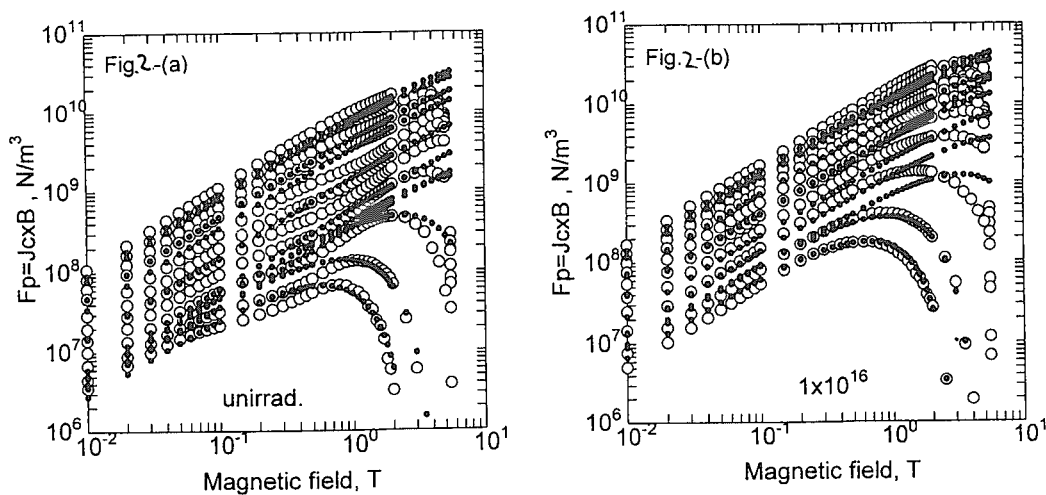


Fig.2 The field dependence of pinning forces at different temperatures, (a) for unirradiated and (b) for p-irradiated. Open circles are obtained data and small solid circles are calculated values from eq.

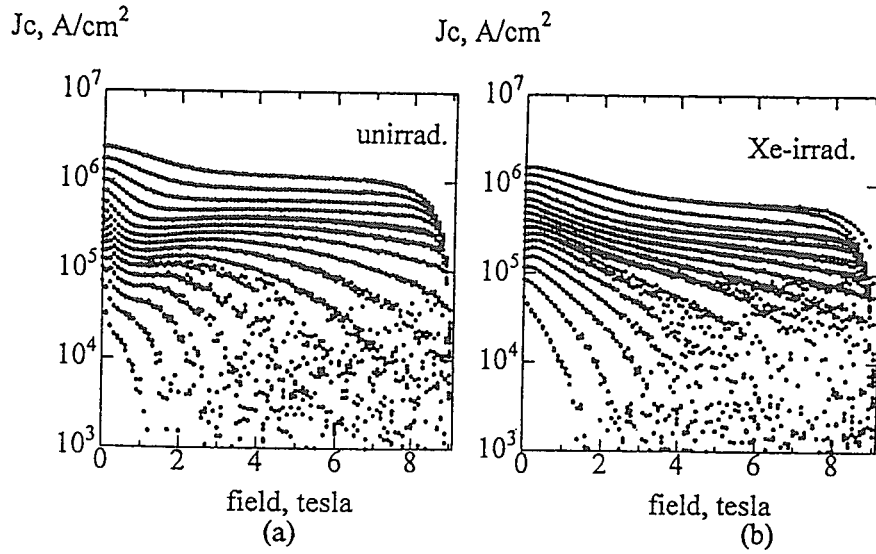


Fig.3 Critical current densities for unirradiated sample (-a) and Xe-irradiated one (-b). The measured temperatures are 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, and 80 K.

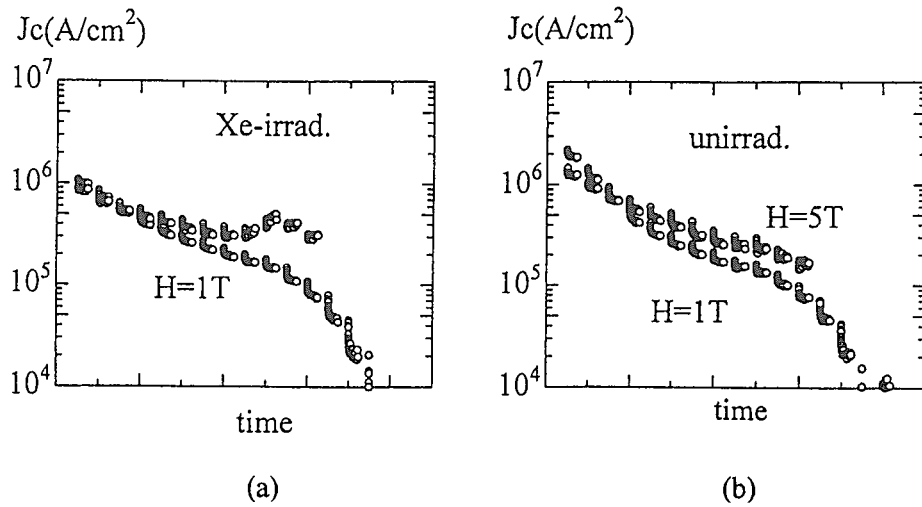


Fig.4 Long-term decaying of magnetizations for unirradiated sample (-a) and Xe-irradiated one (-b). The measured temperatures are 5 (left), 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, and 70 K (right) for H=1T and 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, and 60K for H=5T, respectively. Each segment of decay corresponds to about 24000 sec.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$\text{m}\cdot\text{kg}/\text{s}^2$
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	$\text{N}\cdot\text{m}$
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	$\text{A}\cdot\text{s}$
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	$\text{V}\cdot\text{s}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	$^{\circ}\text{C}$	
光度	ルーメン	lm	$\text{cd}\cdot\text{sr}$
照射度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	\AA
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
 $1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$
 $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$
 $1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm}/\text{s}^2 = 10^{-2} \text{ m}/\text{s}^2$
 $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
 $1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{kg}$
 $1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$
 $1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P} (\text{ポアズ}) (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$

動粘度 $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St} (\text{ストークス}) (\text{cm}^2/\text{s})$

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1

$1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J} (\text{計量法})$
 $= 4.184 \text{ J} (\text{熱化学})$
 $= 4.1855 \text{ J} (15^{\circ}\text{C})$
 $= 4.1868 \text{ J} (\text{国際蒸気表})$
 仕事率 $1 \text{ PS} (\text{仏馬力})$
 $= 75 \text{ kgf}\cdot\text{m}/\text{s}$
 $= 735.499 \text{ W}$

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

