

【論文】

Hg系超伝導体のグレインと交流帯磁率特性

福田 有史¹・阿久根 忠博²・坂本 進洋²・
松本泰國³・K. Lüders⁴・H.R. Khan⁵

AC susceptibility in Grained Hg-1223 superconductor

Y. FUKUDA¹, T. AKUNE², N. SAKAMOTO²,
Y. MATSUMOTO³, K. LÜDERS⁴, H.R. KHAN⁵

Abstract: High- T_c ceramics are composed by two regions, grains and intergrains and the characteristics are determined by the combination of their properties. The main cause of the degradation of superconducting characteristics originates in the weak superconducting intergrain among the grains. A quantitative analysis of the contribution due to the grain and link should be made and the grained Bean model is proposed, where the superconducting phases are immersed in the matrix link superconductor. This model gives a variety of complex AC susceptibility curves. Double peaks appearing in the imaginary part χ'' of the AC susceptibility and the shoulder transition in the real part χ' are well traced by this model. Comparison of observed curves in Hg-1223 superconductors allows more clear insight on the grain and intergrain characteristics.

Keywords: Grained Bean model, AC susceptibility, Pinning penetration field, Hg-1223 superconductor

1. はじめに

酸化物超伝導体は、原料粉末の混合・焼成によって容易に作製でき、液体窒素で超伝導現象を実現できる。金属系の超伝導体とは異なり、結晶構造は複雑で異方性が強い。また、結晶粒と粒界結合による多結晶体である。すなわち、優れた超伝導特性を持つ結晶粒が、弱い超伝導リンクで結合した構造となることが多い。酸化物超伝導体には Fig. 1 に示すように結晶粒とその粒界、即ちグレインとリンク領域があり、2つのタイプの特性を示す。1つは超伝導グレイン固有の特性で、もう1つは各グレイン間の結合特性である。このような物質において、結合成分は超伝導電流をサポートし、それ自体の臨界温度 T_{cl} や臨界電流密度 J_{cl} 、磁界侵入長 B_{pl} を持っている。この弱超伝導体の結合領域の物

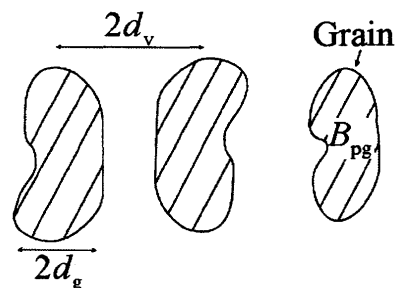


Fig. 1: Texture of grains and interconnecting links. B_{pg} is the pinning penetration field of grain with the diameter of $2d_g$. The distance between grains is $2d_v$.

性はまだ明確になっていないが、粒界での非化学量論的組成、グレイン間のマイクロブリッジが常伝導析出物や近接効果結合を引き起こす結果と考えられる。リンク領域は弱い超伝導体であり、磁界はグレイン領域と比較して自由に入出入りする。そのとき、グレインの表面磁界は結合超伝導母材によって決定される。大きい中心到達磁界 B_{pg} をもつ固有の超伝導母材が小さい中心到達磁界 B_{pl} を持つ弱い超伝導母材の中に埋め込まれているとして、ブーンモデル¹⁾によって計算する。

¹工学研究科電気工学専攻

²電気工学科

³福岡大学

⁴Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

⁵Institut von Ionenstrahl und Vakuum Technologie, 73728 Esslingen, Germany

磁化のフーリエ積分の数値計算から、交流帯磁率の実部 χ' と虚部 χ'' が得られる。Ag と Re 添加の Hg-1223 試料における測定結果と比較し、グレインとリンクの特性を検討する。

2. グレイン・ピーンモデル²⁻⁴⁾

Fig. 2 に示すように磁束はリンク領域を通過し、滑らかな分布を与え、その中に高い臨界電流密度に起因する急傾斜の粒内磁束形状が分布する。

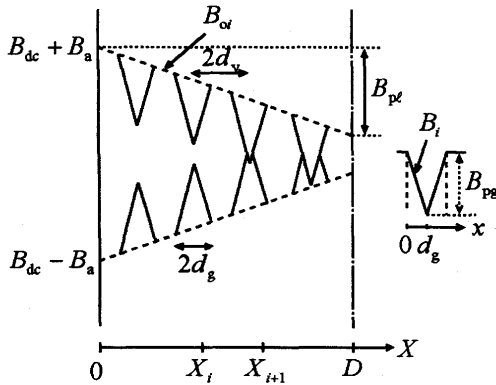


Fig. 2: Field distribution B_{O_i} outside the grain and distribution B_i inside the grain. Pinning penetration fields are B_{pl} and B_{pg} for matrix and grain, respectively.

試料中心到達磁界 B_{pl} をもつ母材超伝導体は Fig. 2 に示すように、グレイン中心到達磁界 B_{pg} のグレイン表面における磁界を決定する。 i 番目のグレインの磁化を m_{gi} とすれば、平均磁束密度 $\langle B \rangle$ は

$$\langle B \rangle = B_0 - \frac{B_{pl}}{2} + \sum_{i=0}^{n_g} \left(\frac{d_{gi}}{d_{vi}} \right) m_{gi} \quad (1)$$

となる。一様なグレイン構造で一定のグレインサイズの場合には

$$\langle B \rangle = B_0 - \frac{B_{pl}}{2} + f_g m_g \quad (2)$$

このとき f_g はグレインの占有率である。超伝導体全体の磁化 M は、次の式から得られる。

$$M = \langle B \rangle - B_0 \quad (3)$$

2.1 グレイン・ピーンモデルの交流帯磁率

交流帯磁率 χ' と χ'' は磁化のフーリエ積分から求められ、基本波成分は次式となる⁵⁾。

$$\chi' = \frac{1}{\pi B_a} \int_{-\pi}^{\pi} M(\omega t) \cos \omega t d\omega t \quad (4)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\pi B_a} \int_{-\pi}^{\pi} M(\omega t) \sin \omega t d\omega t \quad (5)$$

式 (4) と (5) の数値積分によって、 χ' と χ'' は交流磁界 $B_a \cos \omega t$ の振幅 B_a の関数として与えられる。

2.2 グレイン・ピーンモデルの交流帯磁率特性

ピーンモデルで求めた平均磁束から Visual Basic を用いて式 (4) と (5) の数値積分から得た帯磁率特性を Fig. 3 ~ 6 に示す。帯磁率の虚部 χ'' と実部 χ' を $B_{pl}(0)$ (0 K での B_{pl}) で規格化された交流磁界 B_a の関数として Fig. 3 に示す。リンクの中心到達磁界 B_{pl} が増加すると、リンク領域 (低温側) のピークが高温側にシフトし、やがてグレイン領域のピークと融合してシングルピークになる。

χ' と χ'' の温度依存性は中心到達磁界 B_{pl} と B_{pg} の温度変化を導入して得られる。即ち、 B_{pl} と B_{pg} は次式のような放物線の温度依存を持つとする。

$$B_{pl} = B_{pl}(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_{cl}} \right)^2 \right\}^{n_l} \quad (6)$$

$$B_{pg} = B_{pg}(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_{cg}} \right)^2 \right\}^{n_g} \quad (7)$$

この式を用いて、横軸を温度とした特性を Fig. 4 に示す。ただし、リンクとグレインの臨界温度は等しい ($T_{cl}/T_{cg} = 1$) としている。この場合にも $B_{pl}(0)$ の増大に伴いリンク領域のピークが高温側に移動し、シングルピークになる。

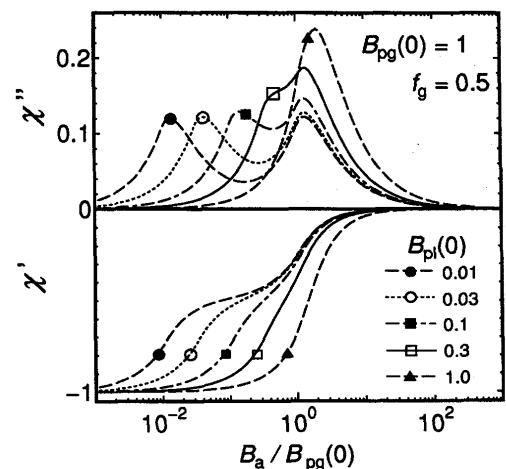


Fig. 3: Computed AC susceptibilities as a function of AC field B_a normalized by $B_{pl}(0)$. With increasing B_{pl} , low field peak gradually shifts to high temperature and unites to single peak.

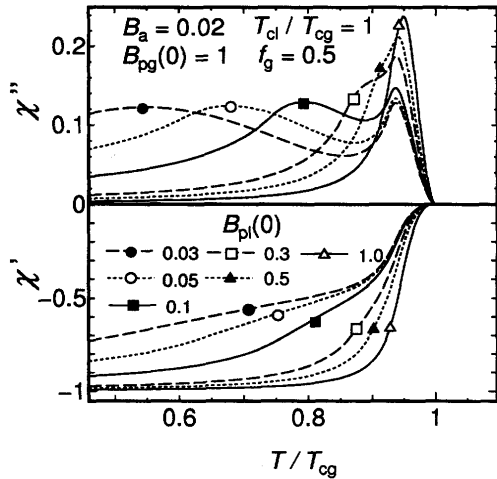


Fig. 4: AC susceptibilities χ' and χ'' as a function of temperature T reduced by the grain critical temperature T_{cg} . Parameters are the same in Fig. 3 and $B_a/B_{pg}(0) = 0.02$ and grain content of $f_g = 0.5$.

また、 f_g が低い場合の数値計算結果を Fig. 5 に示す。その他のパラメータは Fig. 4 と等しくしてある。 $B_{pl}(0)$ が 0.3 以上の場合、高温側にグレインのピークが現れるが、リンク領域が優勢で、ほとんどがその特性のみとなっている。

次に、グレインの中心到達磁界 $B_{pg}(0)$ を 0.1~10 まで変化した場合を Fig. 6 に示す。グレインの中心到達磁界 $B_{pg}(0)$ を増加させていくと、虚部 χ'' のピークが減少し、グレイン領域に起因する新たなピークが高温側に出現する⁶⁾。

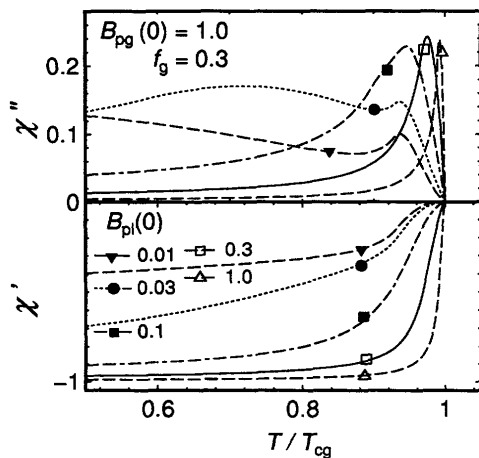


Fig. 5: AC susceptibilities χ' and χ'' as a function of temperature T reduced by the grain critical temperature T_{cg} . Parameters are the same in Fig. 4 except grain content of $f_g = 0.3$.

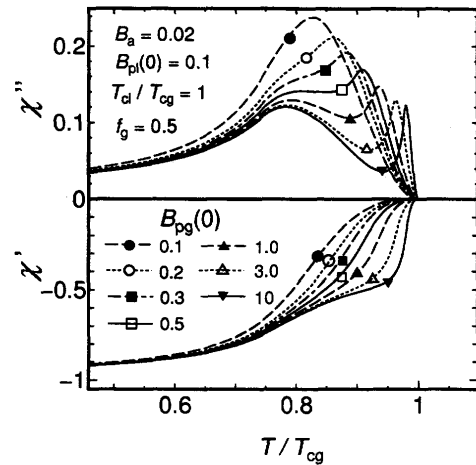


Fig. 6: AC susceptibilities χ' and χ'' as a function of temperature T reduced by the grain critical temperature T_{cg} . Parameters are the same in Fig. 4 and $B_a/B_{pl}(0) = 0.02$ at a grain content of $f_g = 0.5$. New peak appears with higher $B_{pl}(0)$.

3. Re 添加 Hg 系配向超伝導体

酸化物超伝導体に Re を添加すると、バッファ層を金属化し、超伝導 CuO_2 面の結合を強化することが報告されている⁷⁾。Hg-1223 超伝導体に Re を 15% 添加し直流磁界中で焼成して、結晶軸配向を促進した試料 Hg-Re-15 を作製した。X 線回折像によると磁界方向に c 軸が配向している。また、18% 添加した試料 Hg-Re-18 も作製し、交流帯磁率を測定し、グレイン・ビーンモデルと比較する。

3.1 ピーク特性の磁界依存性

超伝導試料 Hg-Re-15 の c 軸方向に磁界印加したときの帯磁率特性を Fig. 7 (a) に示す。直流磁界は 1 T 以下の低磁界で、交流磁界 $B_a = 0.5$ mT、 $f = 100$ Hz である。グレインモデルのフィッティングパラメータを Table 1 に、その結果を Fig. 7(b) に示す。直流磁界 B_{dc} の増加に伴い、グレインによる T_c 近傍のピークが減少し、リンク部によるセカンドピークが増大する傾向を示している。

Fig. 8(a) は Hg-Re-15c の高磁界 ($B_{dc} = 2 \sim 14$ T) の実測結果である。そのフィッティング結果が Fig. 8(b) である。直流磁界の増加に伴い、グレイン領域 (高温側) のピークが減少し、低温側にシフトしてやがてリンク領域のピーク (低温側のピーク) と融合して、シングルピークとなっている。フィッティングパラメータを Table 1 に示す。リンク領域の中心到達磁界 $B_{pl}(0)$ が直流磁界と共に減少することがわかる。

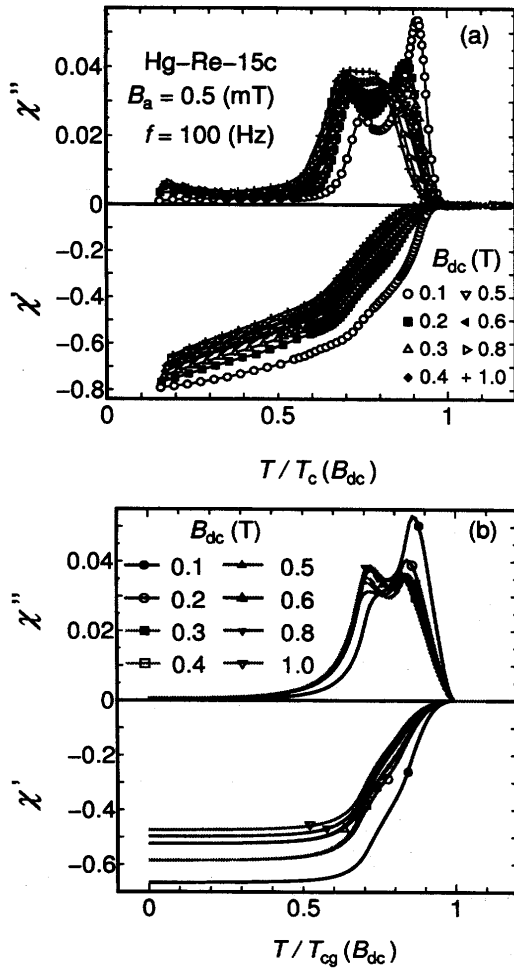


Fig. 7: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 0.1 ~ 1.0 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Re-15c sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_c(B_{dc})$.

Table 1: Fitting parameters for Re added Hg-1223 sample in the grained Bean model.

$B_{dc}(T)$	$B_{pg}(0)$	$B_{pl}(0)$	f_g	n_g
0.1	0.0058	0.0291	0.76	2
0.2	0.0045	0.0187	0.65	2
0.3	0.0045	0.0187	0.58	2
0.4	0.0045	0.02	0.55	2
0.5	0.0037	0.22	0.55	2
0.6	0.0042	0.24	0.53	2
0.8	0.0041	0.23	0.53	2
1.0	0.0037	0.225	0.53	2
2	0.005	0.023	0.4	3
3	0.003	0.017	0.4	3
6	0.005	0.008	0.5	3.5
8	0.004	0.006	0.5	3.5
10	0.003	0.002	0.6	3
12	0.0025	0.0015	0.6	3
14	0.0025	0.0012	0.6	3

$B_a = 0.5 \text{ mT}$, $n_l = 6$, $T_{cl}/T_{cg} = 1$

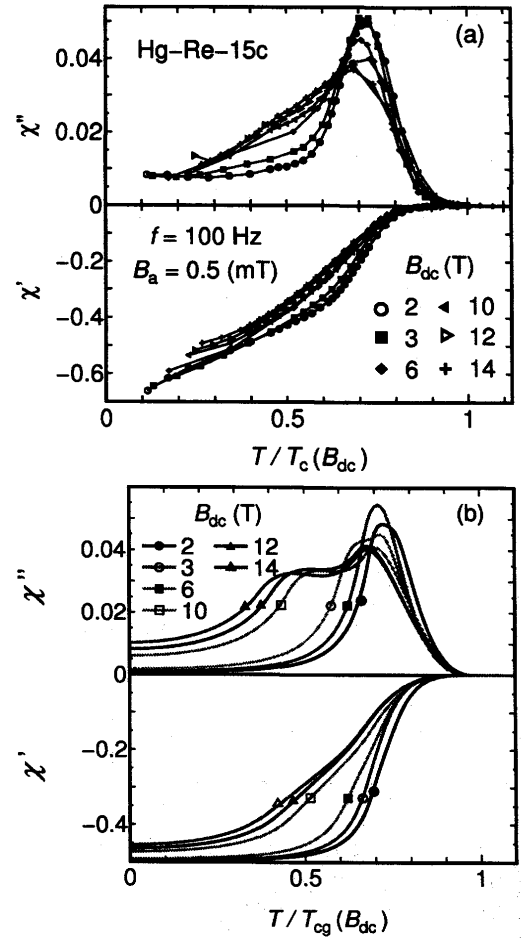


Fig. 8: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 2 ~ 14 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Re-15c sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_c(B_{dc})$.

帯磁率の複雑な特性は、グレインとリンクの中心到達磁界 B_{pg} 、 B_{pl} の磁界、温度変化で统一的に傾向を説明することが出来る。

3.2 磁界配向と交流帯磁率特性

配向試料 Hg-Re-15 の ab 軸方向に磁界を印加した場合の帯磁率特性を Fig. 9(a) に示す。 ab 軸方向、即ちバッファ層に平行な磁界印加のため、磁束侵入が容易で、リンクの中心到達磁界は、 c 軸印加に比べ、低い。フィッティング結果を Fig. 9(b) に、フィッティングパラメータを Table 2 に示す。

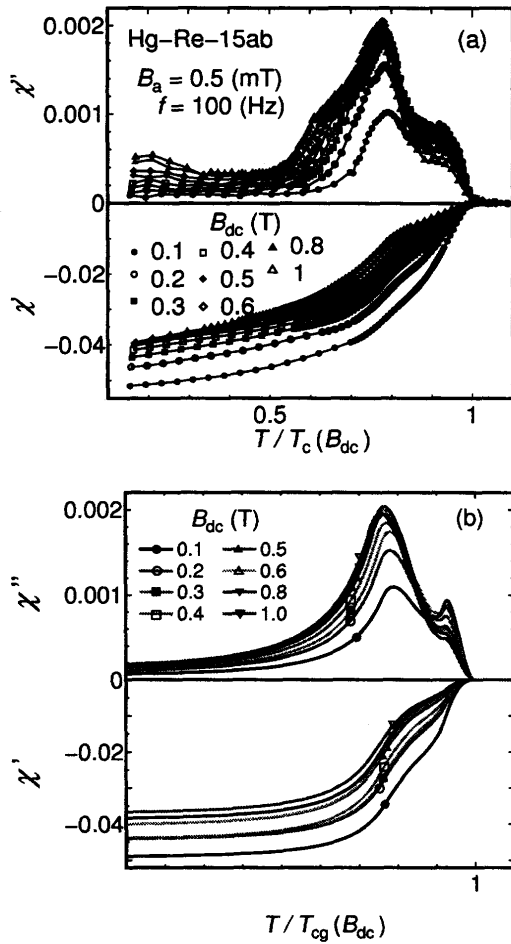


Fig. 9: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 0.1 ~ 1.0 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Re-15ab sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_c(B_{dc})$.

Table 2: Fitting parameters for Re added Hg-1223 sample in the grained Bean model.

B_{dc} (T)	$B_{pg}(0)$	$B_{pl}(0)$	f_g
0.1	0.02	0.0065	0.45
0.2	0.02	0.006	0.33
0.3	0.02	0.006	0.3
0.4	0.02	0.0055	0.25
0.5	0.02	0.0053	0.2
0.6	0.02	0.0052	0.18
0.8	0.02	0.0052	0.16
1.0	0.02	0.0047	0.15

$$B_a = 0.5 \text{ mT}, n_l = 3, n_g = 2, T_{cl}/T_{cg} = 1$$

配向試料の c 軸と ab 軸方向に直流磁界 B_{dc} を印加した場合の B_{pl} 、 B_{pg} の直流磁界 B_{dc} 依存性を Fig. 10 に示す。

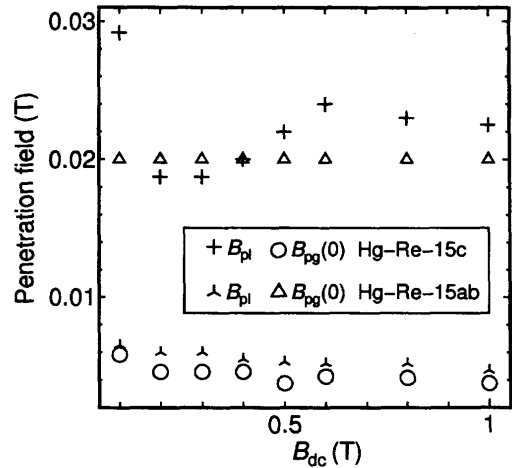


Fig. 10: Pinning penetration field $B_{pg}(0)$ and $B_{pl}(0)$ as a function of dc magnetic field B_{dc} in Re added Hg-1223 superconductors.

配向を変えると帯磁率特性が変わり、 c 軸印加ではリンクの中心到達磁界 $B_{pl}(0)$ が大きく、 ab 軸印加では、 $B_{pg}(0)$ が大きい。試料寸法、グレイン形状が異なるので、 B_{pg} 、 B_{pl} の値の絶対的比較は出来ない。しかし、この相対的な特徴は、 c 軸に垂直方向に超伝導面が広がっていることと深い関連があると考えられる。

3.3 Re18% 添加 Hg 系超伝導体

Re を 18% 添加した Hg 系超伝導体を作製し、良好な特性を示す c 軸印加方向の場合の帯磁率を Fig. 11(a) に示す。この試料は Re 添加の試料中では最も信号が強い。フィッティング結果を Fig. 11(b) に、フィッティングパラメータを Table 3 に示す。

Table 3: Fitting parameters for Re added Hg-1223 sample in the grained Bean model.

B_{dc} (T)	$B_{pg}(0)$	$B_{pl}(0)$	f_g	n_g
0.1	0.015	0.7	0.45	1.5
0.2	0.003	0.35	0.38	1
0.3	0.006	0.28	0.35	1.5
0.4	0.0045	0.2	0.33	1.5
0.6	0.007	0.15	0.3	2
0.8	0.005	0.11	0.3	2
1.0	0.004	0.11	0.3	2

$$B_a = 0.5 \text{ mT}, n_l = 8, T_{cl}/T_{cg} = 1$$

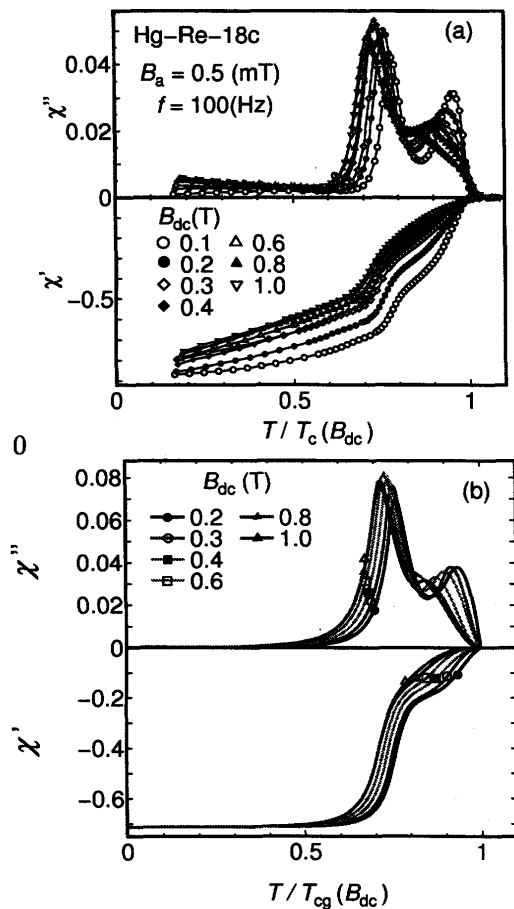


Fig. 11: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 0.1 ~ 1.0 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Re-18c sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_c(B_{dc})$.

Re の添加量を変えた場合の B_{pl} 、 B_{pg} の直流磁界 B_{dc} 依存性を Fig. 12 に示す。

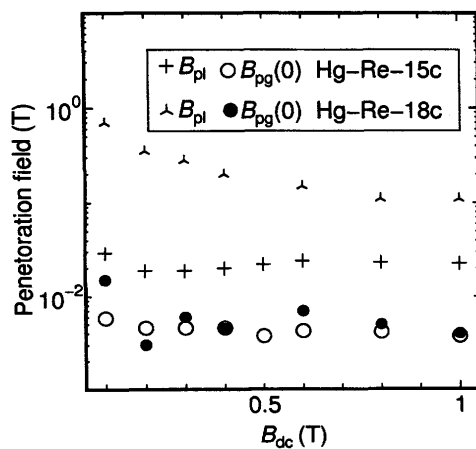


Fig. 12: Pinning penetration field $B_{pg}(0)$ and $B_{pl}(0)$ as a function of dc magnetic field B_{dc} in Re added Hg-1223 superconductors.

Re の添加量を変えることにより、帯磁特性が大きく変わるが、グレインの中心到達磁界 $B_{pg}(0)$ はほぼ変わらず、リンクの中心到達磁界 $B_{pl}(0)$ が Re を 18% 添加した試料が非常に大きい。これは、リンク部の J_c の増大を示唆するがむしろグレインサイズの低下によると考えられる。

4. Ag 添加 Hg 系超伝導体

4.1 Ag 添加とリンク特性

Ag を 10% 添加した試料 Ag-01 の交流帯磁率の温度特性を Fig. 13(a) に示す。この試料は今回フィッティングを行った中で一番強い信号を示している。また、フィッティングを行った結果を Fig. 13(b) に、パラメータを Table 4 に示す。

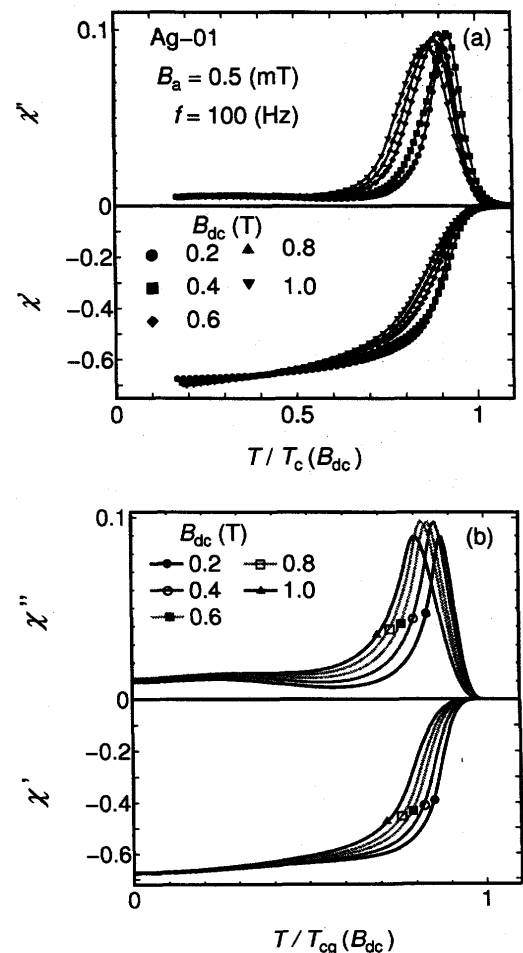


Fig. 13: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 0.2 ~ 1.0 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Ag-01 sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_c(B_{dc})$.

Table 4: Fitting parameters for Ag added Hg-1223 sample in the grained Bean model.

B_{dc} (T)	$B_{pg}(0)$	$B_{pl}(0)$	f_g
0.2	0.03	0.005	0.9
0.4	0.02	0.005	0.9
0.6	0.014	0.005	0.9
0.8	0.011	0.005	0.9
1.0	0.0083	0.005	0.9

$$B_a = 0.5 \text{ mT}, n_\ell = 6, n_g = 3, T_{cl}/T_{cg} = 1$$

4.2 Ag 過剰添加 Hg 系超伝導体

Ag を 30% の過剰添加した試料の実測結果を Fig. 14(a) に示す。また、フィッティング結果を Fig. 14(b) に示す。そのパラメータを Table 5 に示す。

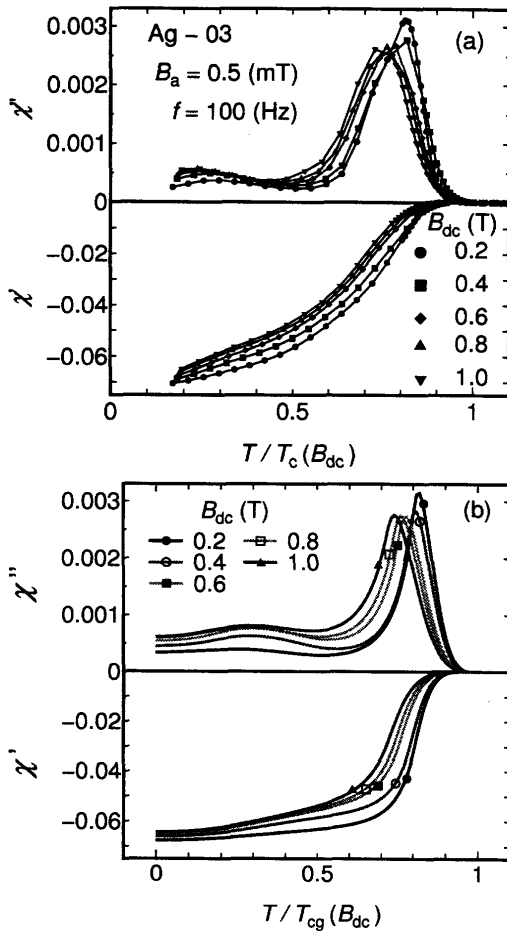


Fig. 14: (a) Temperature dependence of χ' and χ'' at fields of 0.2 ~ 1.0 T as a function of temperature T reduced by the T_c at each dc field for Ag-03 sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of $T/T_{cg}(B_{dc})$.

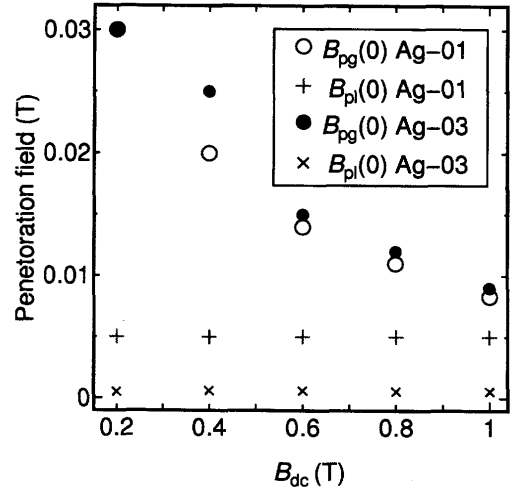


Fig. 15: Pinning penetration field $B_{pg}(0)$ and $B_{pl}(0)$ as a function of dc magnetic field B_{dc} in Ag added Hg-1223 superconductors.

Table 5: Fitting parameters for Ag added Hg-1223 sample in the grained Bean model.

B_{dc} (T)	$B_{pg}(0)$	$B_{pl}(0)$	f_g
0.2	0.03	0.005	0.9
0.4	0.025	0.006	0.83
0.6	0.015	0.006	0.8
0.8	0.012	0.0055	0.8
1.0	0.009	0.0055	0.8

$$B_a = 0.5 \text{ mT}, n_\ell = 6, n_g = 4, T_{cl}/T_{cg} = 1$$

以上より、Ag の最適量の添加は超伝導特性を向上させ、リンク領域の減少、即ちリンク特性の改善につながっている。しかしながら、Ag を過剰に添加すると体積率を急減し試料特性が劣化する。

グレインとリンクの中心到達磁界の比 B_{pl}/B_{pg} を全ての試料について Fig. 16 に示す。Ag 添加試料は、1 より小さく $B_{pg} > B_{pl}$ 、即ち、グレインの中心到達磁界は大きい。グレインサイズが大きく、またグレインの J_c が大きいことを示している。一方 Re 添加試料は、Hg-Re-15ab、Hg-Re-15c、Hg-Re-18c の順に B_{pl}/B_{pg} が増加し、グレインサイズが小さいこと、またグレインの J_c が小さいことを示唆している。グレインサイズに大差がないことから、この差違は主としてグレイン内の J_c の違いによると思われる。

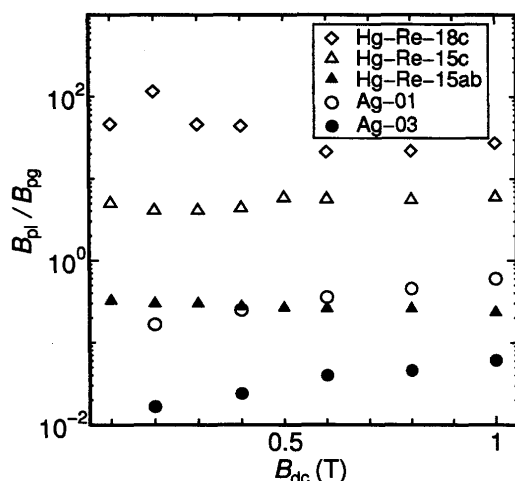


Fig. 16: Ratio of the pinning penetration field as a function of dc magnetic field B_{dc} .

5. まとめ

Hg系超伝導体に Re や Ag を添加し、超伝導帯磁率特性を測定し、グレイン・ビーンモデルを用いて、リンクとグレインの超伝導特性を分離して評価した。その結果は次のとおりである。

まず、グレイン・ビーンモデルでは

- (1) グレイン・ビーンモデルによる交流帯磁率は、多様な特性を有する。
- (2) グレインとリンクの中心到達磁界 B_{pg} と B_{pl} はダブルピーク特性の位置間隔を決める。
- (3) グレイン体積率 f_g によって、グレインまたはリンク領域の特性が増減する

次に、Hg-1223 試料の実測結果とその検討により

- (4) Re 添加は試料の配向化を促進する。
- (5) Re 添加はバッファ層を金属化し、 CuO_2 面の結合を強化することが報告されている。その結果、 c 軸配向試料の特性が向上している
- (6) Re-18c は $B_{pl}/B_{pg} \sim 10^2$ と最も大きくリンク部の J_c 増大を示唆する。
- (7) Ag の最適添加は、超伝導特性を向上させる。即ち、リンク領域の減少、リンク特性の改善につながる。
- (8) 過剰な Ag 添加は超伝導体積率を急減させ、試料特性が劣化する。

参考文献

- 1) C.P. Bean, "Magnetization of Hard Superconductors", Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 250.
- 2) 久保光央, 福田有史, 阿久根忠博, 坂本進洋, Lüders and H.R. Khan, "Ag 添加 Hg-1223 超伝導体の結晶粒界特性" 九州産業大学工学会工学部研究報告, 第 43 号 (2006) 77.
- 3) 福田有史, 湯元涉, 阿久根忠博, 坂本進洋, "超伝導電磁特性の数値解析", 九州産業大学工学部研究報告, 第 43 号 (2006) 83.
- 4) 湯元涉, 阿久根忠博, 坂本進洋, "超伝導体における磁束分布と交流帯磁率", 超伝導システム科学研究センター報告, 第 4 巻 (2007)
- 5) 松下照男: "磁束ピンニングと電磁現象" (産業図書, 東京, 1994).
- 6) L. Fabrega, A. Sin, A. Calleja, J. Fontcuberta, "ac response of Hg-based superconductors: Surface barrier and bulk pinning contributions", Phys. Rev. B **61** (2000) 9793.
- 7) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, "Chemical Stabilization and Flux Pinning in Hg-Based Superconductors", Advances in Superconductivity **8** (1995) 279.