

精密化学組成制御した RE123 超伝導体のピンニング機構解明 Mechanisms of the flux pinning in RE123 superconductors with precisely controlled chemical composition

東大・工. 石井 悠衣, 荻野 拓, 下山 淳一
東北大・金研. 淡路 智

Y. Ishii¹, H. Ogino¹, J. Shimoyama¹ and S. Awaji²
¹ University of Tokyo

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

零抵抗による高効率送電、また強磁場を捕捉する性質から従来にない小空間にも高磁場を発生可能といった特徴を生かした超伝導材料の幅広い応用開発が進められている一方で、通電可能な電流密度の最大値である臨界電流特性(J_c)の向上が最重要課題の一つとなっている。超伝導体への通電時に欠かせないのが量子化磁束(以下、磁束)のピン止めであり、磁束核(数~数十 nm)と同程度の大きさを持つ磁束ピンの導入が J_c 向上に最も有効であると考えられている。

次世代銅酸化物超伝導材料として開発の進められている RE123 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; RE=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)は、90 K以上の高い T_c を有す一方で、磁束核の大きさを示す指標であるコヒーレンス長が極端に短い(数nm)ため、これらの材料設計においては、ナノサイズのピンの導入が重要となる。本研究ではこれまでに、原子レベルでのピンニングセンターの導入法を検討してきた。その結果、RE123の各金属原子サイトに Sr, Fe, Co, Ga といった不純物金属元素を1%以下の希薄濃度でドープすることによって、それらの周囲が磁束ピンとして働き、磁場中での J_c が飛躍的に上昇することを明らかにしてきた[1,2]。しかしながら、酸素欠損や双晶など結晶構造に特有なピンニングセンターを含み、 T_c が高い反面高温での磁束クリープが速いこの物質において、 J_c に影響する要素は多様であり、結晶が含む各々のピンの要素ピンニング力の温度依存性が、 J_c の温度依存性に与える影響は十分理解されていない。また最近では、酸化雰囲気中ではイオン半径の十分小さな Y においても $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ で表される金属不定比性を示すことが報告されている[3]ことから、RE123の材料設計には結晶中に含まれる固有な点欠陥的ピンによる要素ピンニング力の性質を理解することが重要である。

そこで本研究では、Ba サイトへの Gd 置換領域により結晶の ab 面に広く数10 nm 程度の大きさのピンを含むと考えられる⁴⁾Gd123単結晶と、実効的なピンの大きさがコヒーレンス長より小さいと考えられる Sr および Co ドープした Y123 単結晶[2, 5]を用い、十分酸素アニールを行って酸素欠損量を減らした試料について巨視的ピンニング力密度($F_p = J_c \times B$)の温度・磁場依存性を評価した。さらに F_p の温度依存性について、凝縮エネルギー相互作用に基づいて要素ピン

ング力(f_p)の温度依存性を解析し、実験結果と比較した。

2. 実験

BaZrO_3 坩堝を用いた自己フラックス法により空气中で Y123 単結晶と Gd123 単結晶を育成した。Sr および Co ドープした Y123 単結晶については、あらかじめそれらを所定量添加したフラックスを用いて結晶育成を行った。Y123、Gd123 単結晶についてそれぞれ、500~375°C, 400~300°C で酸素アニールを行った。超伝導特性は SQUID 磁束計(< 5 T)および VSM(< 27 T)による $H // c$ における磁化測定から評価した。

3. 結果と考察

作製した単結晶はいずれも 90 K 以上の高い T_c と鋭い超伝導転移を示し、350°C でアニールした undoped Y123, Sr-doped Y123, Co-doped Y123、また 300°C でアニールした Gd123 単結晶の $T_c(\text{onset})$ はそれぞれ 91.9, 90.6, 91.6, 93.3 K だった。またアニール温度に対する T_c の変化から、最終的に 375°C および 300°C でアニールした Y123、Gd123 単結晶はキャリ

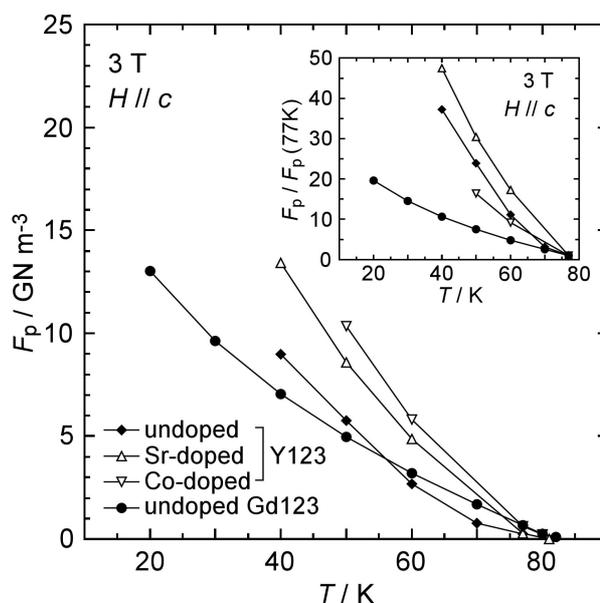


Fig. 1 Temperature dependences of F_p at 3 T for impurity doped Y123 and Gd123 single crystals annealed at 375°C and 300°C, respectively. The inset shows the $F_p(T)/F_p(77 \text{ K})$ versus T at 3 T for these crystals.

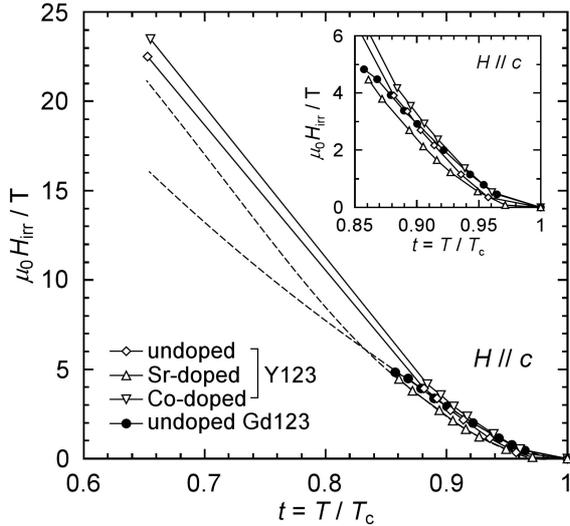


Fig. 2 H_{irr} for the undoped, Sr-doped and Co-doped Y123 single crystals and Gd123 single crystal plotted against the normalized temperature $t (=T/T_c)$. The inset shows the zoom near T_c .

アの弱いオーバードープ状態に調節されていることがわかり、 J_c - H 特性からはこれらの試料で酸素欠損量が十分減らされていることを確認した。

これらの試料について、各測定温度での 3 T における F_p を比較したところ、Sr-, Co-doped Y123 単結晶では温度の低下に伴い急激に F_p が増加した一方で、Gd123 単結晶は、77 K 以上では高い F_p を示したにもかかわらず、温度の低下に伴う F_p の増加は大きくないことがわかった。この傾向は 1 T, 2 T においても同様であった。また、Fig. 1 の inset は 77 K で規格化した F_p の温度依存性を示しているが、40 K において Gd123 単結晶の F_p は 77 K での値の 10 倍しか増加しないのに対し、Sr-doped Y123 単結晶の F_p は約 50 倍にも増加することがわかった。

そこでこれらの試料について、要素ピンング力の強さを反映する不可逆磁場(H_{irr})の温度依存性を調べた。 $J_c = 100 \text{ Acm}^{-2}$ を閾値として決定した H_{irr} を規格化温度 $t (=T/T_c)$ に対してプロットしたところ、 T_c 近傍では大きな差はないが、約 10 K 温度が低下すると Co-doped Y123 単結晶において H_{irr} が Gd123 単結晶より高くなっていることがわかった。さらに、60 K 程度まで冷却すると undoped, Co-doped Y123 単結晶は 20 T を大きく上回る H_{irr} を示すことが明らかになった。一方、低温における Sr-doped Y123 単結晶および Gd123 単結晶の H_{irr} を、 $0.85 < t < 1$ における H_{irr} から外挿により見積もると、Y123 単結晶と Gd123 単結晶の H_{irr} 曲線の間には歴然とした差が生じることが推測された。このことは、液体窒素温度以下、冷凍機冷却で容易に到達可能な温度において、本質的に RE/Ba 置換の起こりにくい Y123 の臨界電流特性が、他の RE123 に比べはるかに優れることを示唆している。

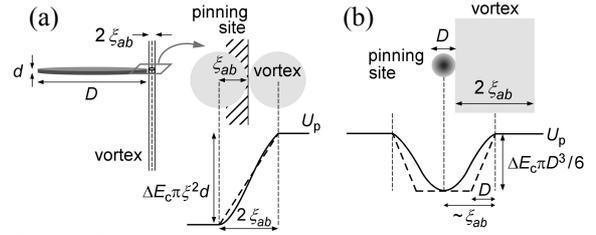


Fig. 3 Elementary pinning force arising from the condensation energy interaction. (a) Disk-shaped normal conducting pinning site with diameter D [nm] ($D \gg 2\xi_{ab}$) and height $d = 1$ [nm]. (b) Small normal conducting sphere with diameter D [nm] ($D \ll 2\xi_{ab}$).

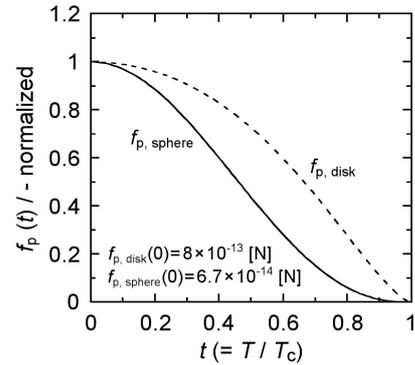


Fig. 4 t dependence of the normalized elementary pinning force, $f_p(t) / f_p(0)$, calculated from the condensation energy interaction for disk-shaped pin ($D \gg \xi_{ab}$, $d = 1$ nm) and the spherical pin ($D = 1$ nm).

これについて、磁束クリープの影響が無視でき、各々の f_p が同じ方法で加算されるとすれば、 F_p を決める要素は要素ピンング力、ピンング効率、ピン密度である。これらのうち、磁束状態が変化しないときピンング効率とピン密度は温度に依存しないと考えられる。従って上記 Fig. 1, Fig. 2 の結果は、Gd/Ba 置換領域と Sr, Co 置換領域による各々の要素ピンング力の温度依存性が、本質的に異なっていることを示唆している。そこで凝縮エネルギー相互作用に基づき、Fig. 3 のように Gd/Ba 置換領域を直径 D 、高さ d のディスク状常伝導ピン、また Sr, Co 置換領域に対しては直径 D の球状常伝導ピンを仮定してそれぞれの要素ピンング力を求めた。Fig. 3 (b) において、磁束の中心がピンングセンターの中心にあるときに最も安定であると考えられるので、それぞれの要素ピンング力は次のように表すことができる。

$$f_{p,disk}(D \gg \xi_{ab}) \approx \frac{B_c^2(t)}{2\mu_0} \cdot \frac{\pi \xi_{ab}(t)d}{2} \quad (1)$$

$$f_{p,sphere}(D \ll \xi_{ab}) \approx \frac{B_c^2(t)}{2\mu_0} \cdot \frac{\pi D^3}{6\xi_{ab}(t)} \quad (2)$$

但し、式(1)で $d=1\text{ nm}$ とし、また $\xi_{ab}(0)=2\text{ nm}$, $\lambda_{ab}(0)=140\text{ nm}$ として GL 理論より $B_c(0)\sim 0.8\text{ T}$ とする。これらを用いて規格化温度に対し Fig. 4 にプロットしたところ、 ξ_{ab} が温度の低下とともに短くなることを反映して、ピンの大きさが $2\xi_{ab}$ より小さい場合に温度の低下に伴う f_p の増加が急峻であることがわかった。これは Fig. 1, Fig. 2 に示した F_p や H_{irr} の温度依存性と定性的に一致するものである。

ナノサイズのピンの f_p について、その温度依存性はこれまであまり重視されてこなかった。しかしながら以上の結果は、これらが RE123 のピンング特性に対し幅広い磁場領域で大きな影響を与えていることを強く示唆する結果であり、RE123 において F_p の温度依存性が結晶中の格子欠陥によるピンング特性を反映しているといえる。

4. まとめ

これまでの RE123 材料開発においては T_c に近い液体窒素温度以上での臨界電流特性の評価に主眼がおかれてきた。しかしながら、今回高磁場中における磁化測定を行ったことにより、液体窒素温度(77 K)で特性に優れる軽中希土類 123 では希土類元素の Ba サイトへの置換が低温でのピンング力の上昇には寄与せず、この置換が起こりにくい Y123 が低温応用に本質的に適している母材であるという新しい方針を打ち出すことができた。今後は、引き続き高磁場中における磁化測定を行うことにより、上記の傾向をより明確にするとともに、ナノサイズのピンングセンターのサイズ効果として、それらが RE123 の磁束状態に与える変化の詳細を調べる計画である。

参考文献

- [1] J. Shimoyama, Y. Tazaki, Y. Ishii, T. Nakashima, S. Horii and K. Kishio, *J. Phys.; Conference Series* **43** (2006) 235.
- [2] Y. Ishii, J. Shimoyama, Y. Tazaki, T. Nakashima, S. Horii, K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 202514.
- [3] 下山ほか、第 56 回春季応用物理学関連連合講演会 (2009).
- [4] T. Egi, J. G. Wen, K. Kuroda, H. Unoki and N. Koshizuka, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2406 (1995).
- [5] Y. Ishii, T. Nakashima, J. Shimoyama, H. Ogino, S. Horii, and K. Kishio, *Journal of Physics; Conference Series* **97** (2008) 012234.