

重イオン照射した鉄砒素系超伝導体の  
凝縮エネルギー密度の評価

木内研究室  
米川 恭平

2012年2月22日

# 目次

第 1 章	序章	1
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	鉄砒素系超伝導体 . . . . .	2
1.3	超伝導体の応用 . . . . .	3
1.4	凝縮エネルギー密度 . . . . .	3
1.5	磁束クリープ・フローモデル . . . . .	5
1.5.1	磁束クリープ . . . . .	5
1.5.2	磁束クリープおよびフローによる電界 . . . . .	7
1.5.3	ピン・ポテンシャル・エネルギー . . . . .	8
1.6	要素的ピン力の加算理論 . . . . .	11
1.7	直流磁化法 . . . . .	14
1.8	本研究の目的 . . . . .	16
第 2 章	実験	18
2.1	試料準備 . . . . .	18
2.1.1	フラックス法 . . . . .	18
2.1.2	タンデム加速器 . . . . .	20
2.1.3	HIMAC . . . . .	20
2.1.4	理研 . . . . .	20
2.2	有効ピンニング効率 . . . . .	21
2.2.1	概要 . . . . .	21
2.2.2	Processing . . . . .	21
2.2.3	シミュレーションの流れ . . . . .	22
第 3 章	結果および考察	27

3.1	臨界電流密度の磁場依存性 . . . . .	27
3.2	凝縮エネルギー密度 . . . . .	28
3.3	有効ピンニング効率 . . . . .	33
第 4 章	まとめ	38
4.1	結論 . . . . .	38
参考文献		41

# 表目次

3.1	温度依存性のパラメータ . . . . .	30
3.2	重イオン照射による柱状欠陥の半径 . . . . .	32

# 目次

1.1	結晶構造の概略図 . . . . .	2
1.2	常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置 . . . . .	4
1.3	磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係 . . . . .	5
1.4	磁束バンドルの模式図 (a) 縦方向の磁束バンドルサイズ $L$ が超伝導体の 厚さ $d$ より小さい場合と (b) 大きい場合 . . . . .	10
1.5	常伝導・超伝導界面付近の磁束線の配置 . . . . .	11
1.6	磁束線格子の概略図 . . . . .	12
1.7	campbell の周期的ピンカモデル . . . . .	13
1.8	四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 $dx$ の 帯に囲まれた領域 . . . . .	15
1.9	四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密 度の空間分布 . . . . .	16
2.1	Au イオンを照射し柱状欠陥を導入した試料の TEM 画像 . . . . .	19
2.2	フラックス法の原理 . . . . .	19
2.3	Processing による統合開発環境の様子 . . . . .	21
2.4	二次元量子化磁束格子モデルの模式図 . . . . .	22
2.5	シミュレーションの様子 . . . . .	23
2.6	磁束線とピンの模式図 . . . . .	24
2.7	磁束線の振り分け番号の対応関係 . . . . .	24
2.8	シミュレーションのフローチャート . . . . .	26
3.1	臨界電流密度の磁場依存性 . . . . .	27
3.2	Au イオンを照射した試料の実験値と理論値 . . . . .	29
3.3	Xe イオンを照射した試料の実験値と理論値 . . . . .	29

3.4	U( $B_\phi=2$ T) イオンを照射した試料の実験値と理論値 . . . . .	29
3.5	U( $B_\phi=16$ T) イオンを照射した試料の実験値と理論値 . . . . .	29
3.6	凝縮エネルギー密度の規格化温度依存性 . . . . .	30
3.7	凝縮エネルギー密度のフィッティング。縦軸は $B_c^2/2\mu_0$ 、横軸は $1-T/T_c$ 。 . . . .	31
3.8	凝縮エネルギー密度のフィッティング。縦軸は $B_c^2/2\mu_0$ 、横軸は $1 - (T/T_c)^2$ 。 . . . .	31
3.9	様々な重イオンを照射した試料の凝縮エネルギー密度の規格化温度依存性 . . . . .	32
3.10	U イオンをマッチング磁界 2, 16T で照射したときの試料の様子 . . . . .	33
3.11	有効ピンニング効率の分布 ( $B_\phi$ 変化) . . . . .	34
3.12	有効ピンニング効率の分布 ( $r_0$ 変化) . . . . .	34
3.13	$B_\phi$ もしくは $r_0$ が大きいときのシミュレーションの様子。 $B_\phi$ もしくは $r_0$ が大きくなるとランダムに導入された欠陥同士の重なる確率が大きくなる。 . . . . .	35
3.14	$r_0$ が極端に小さいときのシミュレーションの様子。欠陥のサイズが極端に小さいため有効なピンニング・センターとして働かなくなる。 . . . .	35
3.15	有効ピンニング効率の分布 ( $\xi_{ab}$ 変化) . . . . .	35
3.16	有効ピンニング効率の分布 ( $k_f$ 変化) . . . . .	35
3.17	$\xi_{ab}$ が極端に大きいときのシミュレーションの様子。磁束線が極端に大きいため磁束線と欠陥の重なる面積の変化量が減少する。 . . . . .	36
3.18	$\xi_{ab}$ が極端に小さいときのシミュレーションの様子。磁束線のサイズが極端に小さいため磁束線が欠陥内に長く留まらなくなる。 . . . . .	36
3.19	$k_f$ が小さいときのシミュレーションの様子。磁束線が弾性相互作用の影響を受けづらくなるため磁束線が欠陥内に長く留まる。 . . . . .	37
3.20	$k_f$ が大きいときのシミュレーションの様子。磁束線が弾性相互作用の影響を受けやすくなるため磁束線が欠陥内から外れやすくなる。 . . . . .	37

# 第 1 章

## 序章

### 1.1 はじめに

1908年にオランダの物理学者カメリン・オンネス (Kamerlingh Onnes) が世界で初めてヘリウムの液化に成功した。1911年にはその液体ヘリウムの極低温によって金属を冷却することで、水銀の電気抵抗が 4.2 K 付近で突然限りなくゼロに近くなるという現象を発見した。この現象は今までにない物理現象であることが分かり、超伝導現象と呼ばれるようになった。それ以降、様々な金属や合金、化合物で超伝導現象が確認され、超伝導現象 (superconductivity) を示すそれらの物体は超伝導体と呼ばれた。超伝導状態では電気抵抗が限りなくゼロに近くなることから大電流の通電を期待され、実用化に向けて研究が行われてきた。こうした研究を進める中で、マサチューセッツ工科大学のコリンズ (S. Collins) が超伝導体で作った閉回路を流れる電流が発生させる磁場の大きさを測定することで、電流が減衰するかどうかを調べ超伝導状態で本当に抵抗が限りなくゼロに近くなるのかを検証した。この結果、2年以上もの間、電流が減衰しないことが確かめられ電気抵抗が限りなくゼロに近いことが確認された。また、その他の研究においても超伝導体はある温度、磁場の範囲内においてのみ、電気抵抗が限りなくゼロになるという特性を示すことなどが分かった。それぞれ臨界温度  $T_c$ 、臨界磁場  $B_c$  と呼ばれ、超伝導体の特性を示す指標となっている。このように様々な超伝導体が発見される中、超伝導現象のメカニズムに関する研究も進められてきたが、長い間超伝導現象の発現機構は不明であった。しかし、1957年に Bardeen、Cooper、Schriffer の BCS 理論により、超伝導現象の特徴である電気抵抗ゼロ、完全反磁性やエネルギーギャップなどについて説明され、超伝導現象の発現機構が明らかになってきた。そして、その BCS 理論によると  $T_c$  は 30 K を超えないであろうと考えられていた。しかし、1986年にベドノルツ (Johannes G. Bednorz) と

ミュラー (Karl Alex Mddotuller) によって 30 K を超える銅系酸化物超伝導体が発見され、世界中で銅系酸化物超伝導体の研究が始まった。また、翌年の 1987 年には  $T_c$  が液体窒素の常圧下における沸点の温度 (77.3 K) を超える銅酸化物超伝導体が発見され、液体窒素冷却での応用の期待が高まった。

近年の新しい超伝導体の発見としては 2001 年に青山学院大学の秋光純教授らによって金属系超伝導体の中でも最も高い  $T_c$  を持つ  $MgB_2$  が発見された。さらに 2006 年には東京工業大学の細野秀雄教授らによって鉄を主成分とするオキシニクタイト化合物  $LaFePO$  が 4 K で超伝導性を示すことが発見された。

## 1.2 鉄砒素系超伝導体

先述したように、2006 年に東京工業大学の細野秀雄教授らによって鉄を主成分とするオキシニクタイト化合物  $LaFePO$  が超伝導性を示すことが発見された。そして、翌 2007 年には Fe を Ni に置換した  $LaNiPO$  が超伝導性を示すことも発見された。これらの  $T_c$  は 6K 程度と非常に低いが、 $LaFePO$  においてプニコゲン元素である P を As に置換した  $LaFeAsO$  に F(フッ素イオン) をドーピングした物質が、26 K の高い  $T_c$  を持つ超伝導体であることが 2008 年に細野教授らによって発見された<sup>[1]</sup>。このように組成の一部を変更しただけで  $T_c$  が一挙に上昇したことから鉄のオキシニクタイト化合物は注目を集め、この発見以降様々な類型化合物において超伝導性を示すことが報告された。なかでも La を Sm に置換した  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  の  $T_c$  は 50 K を超え<sup>[2]</sup>、 $MgB_2$  などの  $T_c$  より高く銅酸化物系超伝導体以外では最高の  $T_c$  を持つ。また、これまでの研究で、この鉄を主成分としたオキシニクタイト化合物は主に  $REFeAsO$  の 1111 系と  $AFe_2As_2$  の 122 系の二種類の組成を持つことが発見された。ここで RE は希土類金属元素を、A はアルカリ金属元素を表し、その結晶構造は、図 1.1 に示すような超伝導層である FeAs 層とブロック層である REO 層、または A 層が交互に積層した構造になっている。これら鉄砒素系超伝導体は母物質そのものでは超伝導性を示さないが、わざと不純物を加えて電気を運ぶキャリアを注



図 1.1 結晶構造の概略図



入する、キャリアドープと呼ばれる技術を用いることで初めて超伝導性を示すという特徴を持っている。さらに REO 層を CaF で置換した CaFeAsF において、超伝導層である主成分の Fe の一部を Co で置換した物質でも超伝導性を示すという、今までの超伝導体にはないユニークな特徴も発見されている。また、FeAs の 11 系や AFeAs の 111 系などの超伝導体も発見されている。これらの特徴から、鉄砒素系超伝導体は今までに発見された金属系超伝導体や銅酸化物超伝導体とは異なる第三の超伝導物質系に分類されており、今後  $T_c$  のさらなる向上や  $J_c$  などのポテンシャルの解明、新物質の探索などの分野でその発展に注目が集まっている。

### 1.3 超伝導体の応用

超伝導現象は電気抵抗ゼロ、完全反磁性という特異な性質を持つため応用の期待も大きく、金属系超伝導体では MRI-CT 用マグネット、SQUID 等すでに実用化されているものもあるが、多くは超伝導体の実用に対し大きな問題を抱えている。この理由の一つとして、超伝導体の実用化には、電気抵抗ゼロで流せる電流密度の最大値である臨界電流密度  $J_c$  が重視されるものの、いまだ電気抵抗ゼロで流すことができる最大の電流密度である臨界電流密度  $J_c$  が低いということがあげられる。この  $J_c$  を決定する主因は量子化磁束のピンニングである。磁場中において超伝導体に電流を流すと、内部の量子化磁束に Lorentz 力が働く。この力によって量子化磁束が動くと誘導起電力が生じ電気抵抗が発生し常伝導体と同様の性質を示してしまう。この量子化磁束の運動を妨げる作用がピンニングである。このピンニングによる力（ピン力）を強めることにより、より大きい  $J_c$  を得ることが可能である。そのため、超伝導体の応用には、ピンニングの強化など、特性の改善が要求されている。

### 1.4 凝縮エネルギー密度

ピンとはピン力の発生源であり、それらは超伝導体作成時に元から含まれる酸素欠損や結晶界面、重イオン照射などにより外部から導入される柱状欠陥などがある。また、単位体積あたりの超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギーの差を凝縮エネルギー密度といい、 $B_c$  を熱力学的臨界磁場とする  $B_c^2/2\mu$  で与えられる。超伝導内の量子化磁束の中心部（半径がおよそコヒーレンス長  $\xi$ ）はほぼ常伝導であり、その部分は周囲の超伝導部分に比べると自由エネルギーが凝縮エネルギー分だけ高い。したがって、量子化磁束が常伝導状態中にある場合と超伝導体中にある場合を比較すると、常伝導状態中にある場合の方が超

伝導中の全体の自由エネルギーは低くなり、凝縮エネルギー分だけ得をすることになる。

よって、図 1.2 のように常伝導核を持つ磁束線が欠陥と交わった状態で電流を流し、磁束線に Lorentz 力が働いてピンから超伝導部分に移動しようとしても、元へ戻るような引力的な相互作用が起きる。この力の最大値を要素的ピン力と言う。これが常伝導相互作用によるピン止めのメカニズムである。

つまり、ピン力は常伝導状態と超伝導状態の自由エネルギー密度の差である凝縮エネルギー密度により決定され、凝縮エネルギー密度が大きいほどピン力は大きくなると言える。

通常、単位体積中のピンが及ぼす力  $F_p$  は  $J_c$  と外部磁場  $B$  の積に等しい。そのため  $J_c$  を大きくするためには、 $F_p$  を大きくする必要があり、そのためには個々のピン力を強くするか単位体積中のピンの数を多くすることが考えられる。しかし、そのような方法が実現可能であるかどうか、そしてその結果どれだけ  $J_c$  を改善させることができるのかを明らかにする必要がある。そこでピン力の向上、応用に適した超伝導体かを見極めるため、凝縮エネルギー密度の評価が重要になる。

これまでわれわれのグループでは、重イオンを照射して人工的に柱状欠陥を導入した銅系酸化物超伝導体について、臨界電流密度特性から凝縮エネルギー密度の評価を行ってきた。この重イオン照射では柱状欠陥の密度と大きさを知ることができ、磁束クリープ理論と加算理論を用いることで凝縮エネルギー密度を評価できる。

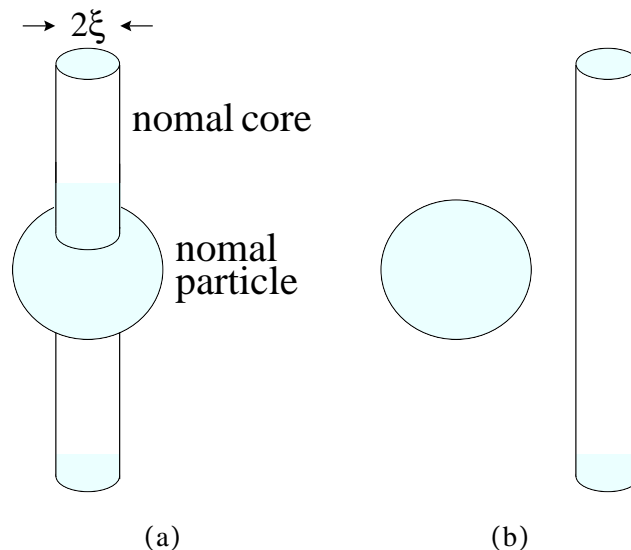


図 1.2 常伝導析出物と磁束線の常伝導核の配置

## 1.5 磁束クリーブ・フローモデル

### 1.5.1 磁束クリーブ

磁束線がピンに捕らわれている場合、ピンのある場所ではエネルギーが低い状態にあり、磁束線の集団である磁束バンドルが、熱によってピン・ポテンシャルの中で振動することで磁束バンドルがある確率で障壁  $U$  を飛び越える。そのため、ピンニングによる超伝導電流は時間とともに減少する。このような現象を磁束クリーブといい、高温になると熱振動がより激しくなるため超伝導電流は著しく減衰し、 $J_c$  がゼロになってしまう場合がある。

超伝導体に電流を流すと磁束バンドルに Lorentz 力が働く。この状態で磁束バンドルを仮想的に変化させていった場合のエネルギー変化を図 1.3 に示す。

点 A は磁束バンドルがピン止めされている準安定状態であり、エネルギーが全体的に右下がりになっているのは Lorentz 力を考慮しているためである。電流を流さない場合、つまり Lorentz 力が働かない場合のエネルギー図は水平になる。このとき、活性化エネルギー  $U$  はピンポテンシャル  $U_0$  と等しい。磁束クリーブが生じると、磁束バンドルが捕まっている点 A のピンニングセンターからはずれ点 B の障壁を超え、Lorentz 力方向に動き出してしまふ。個の障壁を超えて動き出してしまふ確率は Arrhenius の式

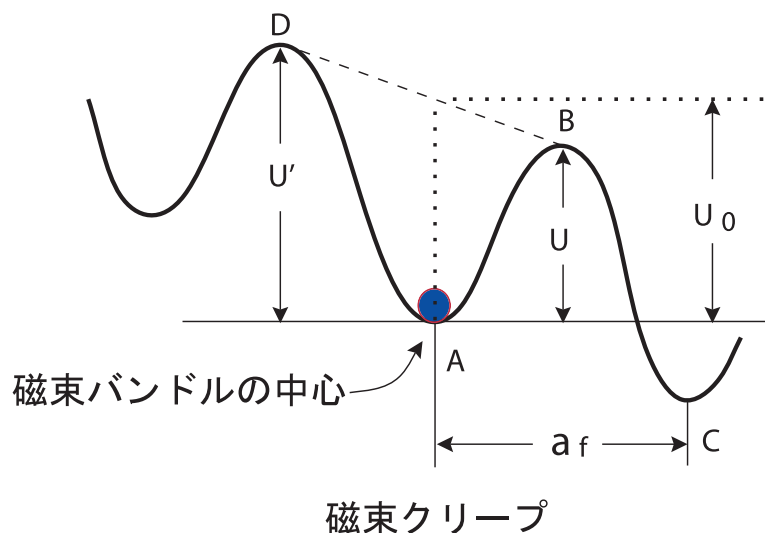


図 1.3 磁束バンドルの中心の位置とエネルギーの関係

$\exp(-U/k_B T)$  で与えられ、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。また、一度の跳躍で移動する距離  $a$  は次にピン止めされる位置 C までの距離であるが、バンドルのエネルギー状態はその磁束線格子間隔  $a_f$  だけの変位に対してほぼ周期的になると考えられるので、 $a$  は  $a_f$  程度となる。

磁束クリーブを起こして生じる電界の大きさは、ピンポテンシャル内での振動周波数を  $\nu_0$  とすると

$$E = a_f \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.1)$$

で表される。ただし、 $U'$  は Lorentz 力と反対側のエネルギー・バリアーである。

ここで、磁束バンドル中心位置を  $x$  とし、図 1.3 のポテンシャルに以下の正弦波的なものを仮定する。

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin kx - fx \quad (1.2)$$

ここで  $k = 2\pi/a_f$  である。 $V$  を磁束バンドルの体積とすると、 $f = JB V$  は磁束バンドルに働く Lorentz 力である。磁束バンドルの平衡位置は、(1.2) 式を  $x$  について微分して

$$x = \frac{1}{k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \equiv -x_0 \quad (1.3)$$

が得られる。また、 $F(x)$  は  $x = X_0$  で極大となっており、この関係から活性化エネルギーは  $U = F(x_0) - F(-x_0)$  から求まる。したがって

$$\frac{U}{U_0} = \left[ 1 - \left( \frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right]^{1/2} - \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \quad (1.4)$$

となる。仮に熱振動がなければ、 $U = 0$  となる理想的な臨界状態が達成される。この場合は  $x_0 = 0$  となるので、 $2f/U_0 k = 1$  でなければならず、このときの電流密度  $J$  が磁束クリーブがないとした場合の仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  となる。したがって

$$\left( \frac{2f}{U_0 k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.5)$$

の関係が得られる。よって (1.4) 式は

$$U(j) = U_0 [(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j] \quad (1.6)$$

となる。また

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

の関係が得られる。これより (1.1) 式は

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.8)$$

と表すことができる。

### 1.5.2 磁束クリーブおよびフローによる電界

磁束クリーブにより生じる電界成分は  $j > 1$  の磁束フロー状態を含めて

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \exp \left[ -\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; j < 1 \quad (1.9)$$

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

で与えられると仮定する。一方、磁束フローによる電界成分は

$$E_{\text{ff}} = 0; j < 1 \quad (1.11)$$

$$= \rho_f (J - J_{c0}); j \geq 1 \quad (1.12)$$

で与えられる。ここで  $\rho_f$  はフロー比抵抗である。

そして、全体の電界は

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.13)$$

のように近似して与えられるとする。これは  $j < 1$  のときには全体の電界は磁束クリーブのみの電界となり、 $j \gg 1$  のときには磁束フローによる電界が支配的になることを示している。

また、磁束クリーブがないとしたときの仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  の温度及び磁場依存性は

$$J_{c0} = A \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^m (B + B_0)^{\gamma-1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.14)$$

のような形のスケール則で与えられることが知られている。ここで、 $A$ 、 $m$ 、 $\gamma$  はピンニングパラメータであり、 $B_0$  は  $J_{c0}$  が  $B \rightarrow 0$  で発散しないように仮定した定数である。鉄系超伝導体は酸化物超伝導体と同様に粒間の弱結合などの影響から実質的なピン力の大きさが広く分布していると思われる。よって、簡単に (1.12) 式中で磁束ピンニングの強さを表す  $A$  のみが以下のような分布を持つと仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[ -\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.15)$$

ここで  $K$  は規格化定数であり、 $\sigma^2$  は分布を表すパラメーターである。また  $A_m$  は  $A$  の最頻値である。このような  $A$  の分布を考慮にいと全体の電界は

$$E(J) = \int_0^{\infty} E' f(A) dA \quad (1.16)$$

で与えられる。ここで  $E'$  は磁束クリープとフローによって決まる局所的な電界である。

### 1.5.3 ピン・ポテンシャル・エネルギー

磁束クリープ現象において最も重要なパラメーターであるピン・ポテンシャル  $U_0$  を理論的に見積もる。磁束クリープ特性を決定するパラメータであるピンポテンシャル  $U_0$  は、磁束線の単位体積当たりに平均化したピンポテンシャル  $\hat{U}_0$  と磁束バンドルの体積  $V$  を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.17)$$

と表せる。ただし、 $\hat{U}_0$  は Labusch パラメータ  $\alpha_L$  と相互作用距離  $d_i$  を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.18)$$

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

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.19)$$

の関係があることが経験的に知られている。ただし、 $\zeta$  はピンの種類に依存する定数であり、ここでは柱状欠陥を仮定するため  $\zeta = 4$  を用いる。また、 $J_{c0}$  と  $\alpha_L$ 、 $d_i$  の間には、

$$J_{c0} B = \alpha_L d_i \quad (1.20)$$

の関係があり、これらの式から

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.21)$$

を得る。よって、(1.21) 式から磁束バンドルの体積  $V$  がピンポテンシャル  $U_0$  を決定する上で非常に重要となるといえる。

ここで磁束バンドルを図 1.4 のようなバルクの場合で考えてみる。そのときのバルクの縦方向と横方向でサイズが異なり、それぞれ縦方向及び横方向の磁束バンドルサイズを  $L$  と  $R$  とすると、磁束バンドルの体積は

$$V = LR^2 \quad (1.22)$$

で表される。ただし、縦方向の磁束バンドルサイズ  $L$  は

$$L = \left( \frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left( \frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

で与えられる。ここで  $C_{44}$  は曲げに対する磁束線の弾性定数で

$$C_{44} = \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.24)$$

である。一方、横方向の磁束バンドルサイズ  $R$  は

$$R = \left( \frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

で与えられる。ここで  $C_{66}$  は磁束線格子のせん断定数であり、磁束線格子の状態に依存し、完全な 3 次元的な三角格子の場合

$$C_{66} = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \equiv C_{66}^0 \quad (1.26)$$

で与えられ、格子が乱れるにつれて値は小さくなり、融解した状態ではゼロとなる。また、超伝導体のピンが極端に弱い場合を除いて  $R$  は、磁束線格子間隔  $a_f$  程度と予想されており

$$R = ga_f \quad (1.27)$$

で表される。ここで、 $g^2$  は磁束バンドル中の磁束線の数であり、この値は磁束クリープ下での臨界電流密度が最大となるように決定される。 $g^2$  は (1.25) 式と (1.27) 式から

$$g^2 = \frac{C_{66}}{\zeta J_{c0} Ba_f} \quad (1.28)$$

で与えられる。したがって、磁束バンドルの体積  $V$  は (1.22) 式より

$$V = a_f^2 g^2 L \quad (1.29)$$

となる。

したがって (1.21) 式、(1.29) 式より  $g^2$  の値が大きくなるとピン・ポテンシャル  $U_0$  は大きくなることということが分かり、ピン・ポテンシャル  $U_0$  は (1.27) 式、(1.29) 式より

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} Ba_f LR^2 \quad (1.30)$$

と表される。ここで (1.23) 式、(1.30) 式より

$$U_0 = \frac{J_{c0}^{1/2} B^{3/2} a_f^{7/2} g^2}{2\zeta^{3/2} \mu_0^{1/2}} \quad (1.31)$$

と表される。ここで、 $\phi_0$  を磁束量子とすると  $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$  であり、

$$U_0 = \frac{0.835g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.32)$$

となる。

一方、図 1.4 のような縦方向の磁束バンドルサイズ  $L$  に比べて超伝導体の厚さ  $d$  が小さい場合、磁束バンドルの体積は

$$V = dR^2 \quad (1.33)$$

となり、この場合のピン・ポテンシャルは

$$U_0 = \frac{4.23g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.34)$$

となる。

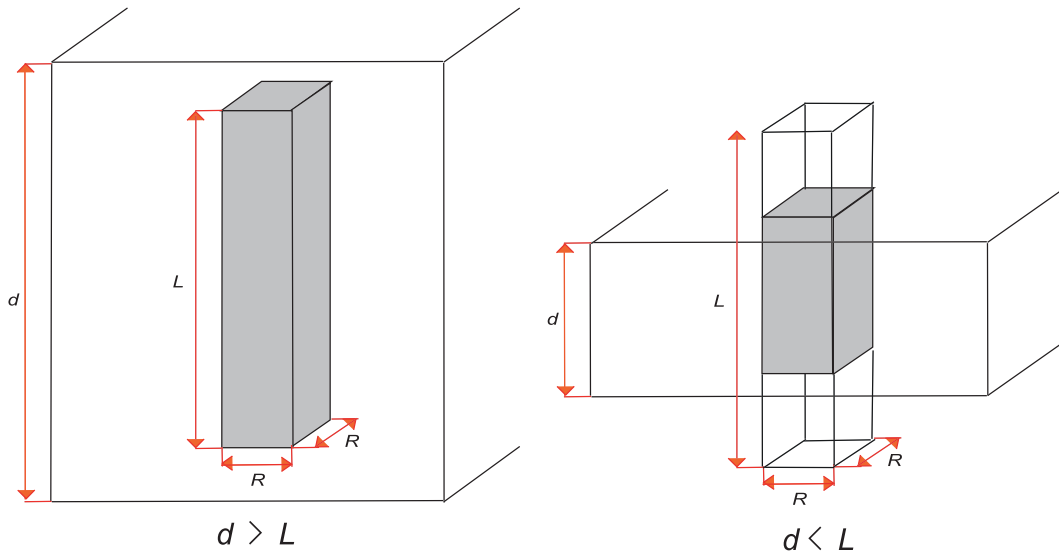


図 1.4 磁束バンドルの模式図 (a) 縦方向の磁束バンドルサイズ  $L$  が超伝導体の厚さ  $d$  より小さい場合と (b) 大きい場合



## 1.6 要素的ピン力の加算理論

超伝導体の  $c$  軸に平行に重イオンを照射することにより導入した柱状欠陥が超伝導体を貫通し、磁場を  $c$  軸に対し平行に加えた場合を考える。このとき、柱状欠陥によるピンニング・エネルギー  $U_p$  は常伝導核と超伝導核のエネルギーの差で与えられ、ピンの半径を  $r_0$ 、 $c$  軸方向の超伝導体の厚さを  $t$ 、 $a-b$  平面内のコヒーレンス長を  $\xi_{ab}$  とすると

$$U_p = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \pi \xi_{ab}^2 t; \xi_{ab} < r_0 \quad (1.35)$$

$$= \frac{B_c^2}{2\mu_0} \pi r_0^2 t; \xi_{ab} \geq r_0 \quad (1.36)$$

となる。ただし、 $B_c$  は熱力学的臨界磁場である。このエネルギー変化は、図 1.5 で示す常伝導の直径  $2\xi_{ab}$  を移動する間に起こることから要素的ピン力  $f_p$  は、 $f_p \simeq U_p/2\xi_{ab}$  と概算される。よって、要素的ピン力  $f_p$  は

$$f_p \simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 \xi_{ab} t; \xi_{ab} < r_0 \quad (1.37)$$

$$\simeq \frac{\pi}{4\mu_0} B_c^2 r_0 t; \xi_{ab} \geq r_0 \quad (1.38)$$

と表される。

また、ピンの濃度  $N_p$  は磁束格子間とピンの間隔が等しくなるマッチング磁場  $B_\phi$  と磁束量子  $\phi_0$ 、そしてピンと平行な方向、すなわち  $c$  軸方向の超伝導体の厚さ  $t$  を用いて  $N_p = B_\phi/t\phi_0$  と表せる。しかし、ピンはランダムに分布しているためすべての磁束線を

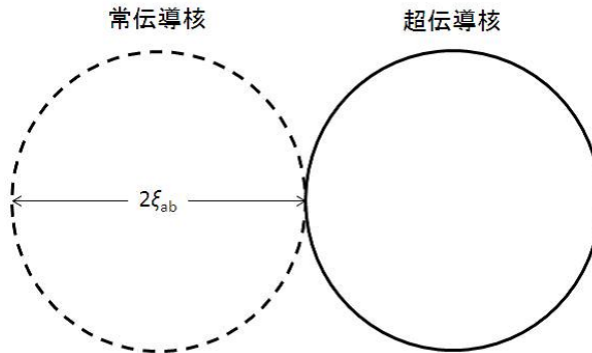


図 1.5 常伝導・超伝導界面付近の磁束線の配置

ピン止めしているわけではない。ここでピン濃度  $N_p$  と磁束線が出会う確率の積で与えられる有効ピン濃度  $N'_p$  を定義する。外部磁場  $B$  をかけたとき、単位面積当たりの磁束線の本数は  $B/\phi_0$  と表せる。ピンが効き始めるのは、磁束線の常伝導核とピンが接触し始めてからと考えると、ピンとして働く面積は  $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2$  なので、磁束線が1個のピンと出会う確率は  $\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B/\phi_0$  と評価できる。よって、有効ピン濃度  $N'_p$  は

$$N'_p = \frac{\pi(r_0 + \xi_{ab})^2 B B_\phi}{t \phi_0^2} \quad (1.39)$$

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

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

と表し、有効ピンニング効率  $\eta$  を定義する。以下、有効ピンニング効率  $\eta$  を統計的平均から求める。

磁束系を図 1.6 に示すように一つのピンを含む部分格子の集合と見なし、平均場近似を行う。一つの部分格子に着目したとき、部分格子内の磁束線はピンと相互作用し、一方で周囲の部分格子と弾性相互作用する。前者の相互作用は部分格子に short range な歪みをもたらし、これに対応した、磁場に平行な線状ピン力を受けて磁束格子が変形するときのコンプライアンスは

$$G'(0) = \frac{1}{4\pi L} \left[ \frac{1}{2C_{11}} \log \left( \frac{4\pi B C_{11}}{\alpha_L \phi_0} + 1 \right) + \frac{1}{2C_{66}} \log \left( \frac{4\pi B C_{66}}{\alpha_L \phi_0} + 1 \right) \right] \quad (1.41)$$

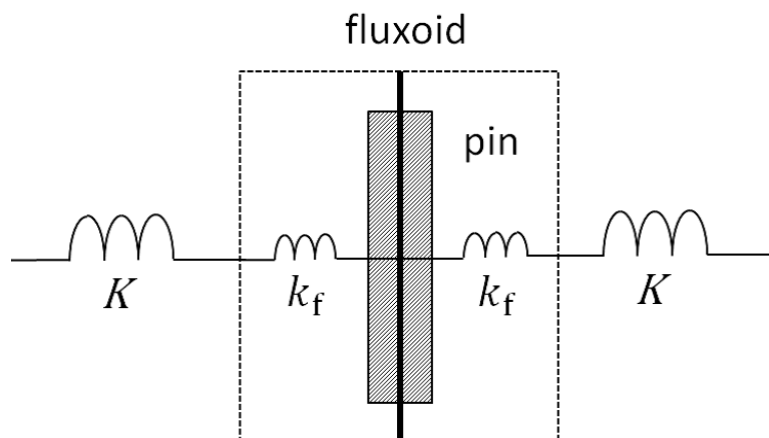


図 1.6 磁束線格子の概略図

と表される。 $C_{11}$  と  $C_{66}$  は一軸圧縮及びせん断についての弾性定数で、 $\alpha_L$  は Labusch パラメータである。 $C_{11}$  は  $C_{66}$  より常に大きく、また常伝導核相互作用のような強いピンの場合  $\alpha_L \phi_0 / 4\pi B \gg C_{66}$  と予想される。よって (1.41) 式は

$$G'(0) \simeq \frac{B}{2\alpha_L \phi_0 L} \equiv k_f^{-1} \quad (1.42)$$

で与えられる。ただし、 $k_f$  はバネ定数である。

一方、周囲の部分格子との long range にわたる弾性相互作用のバネ定数  $K$  は Campbell の交流磁場の侵入距離  $\lambda'_0$  を用いて

$$K \simeq \alpha_L a_f L \lambda'_0 \quad (1.43)$$

で与えられる。ただし  $a_f$  は磁束格子間距離である。一般に磁束系のゆがみは重ね合わせがきくのでコンプライアンスも各々の和で与えられ

$$k_f'^{-1} = k_f^{-1} + K^{-1} \quad (1.44)$$

と表される。また  $k_f/K \simeq a_f/\lambda'_0 \ll 1$  の関係より  $k_f' \simeq k_f$  が得られる。

ここで、ピン力密度は図 1.7 より与えられる

$$f(x) = f_p \left( 1 - \frac{4x}{a_f} \right); 0 \leq x < \frac{a_f}{2} \quad (1.45)$$

$$= f_p \left( \frac{4x}{a_f} - 3 \right); \frac{a_f}{2} \leq x < a_f \quad (1.46)$$

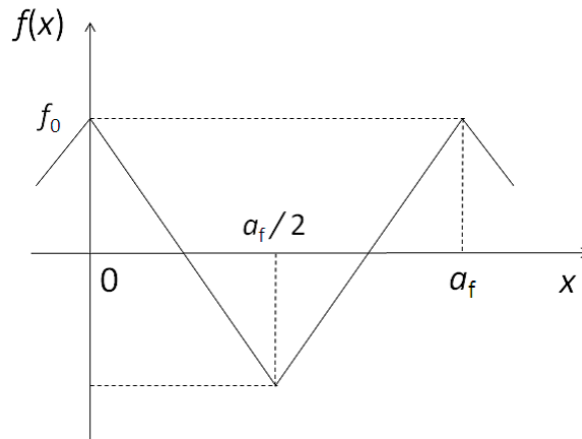


図 1.7 campbell の周期的ピン力モデル

で表される Campbell モデルを用いると、ピン力密度は

$$F_{p0} = N'_p f_p \frac{f_p - f_{pt}}{f_p + f_{pt}}; f_p > f_{pt} \quad (1.47)$$

$$= 0; f_p < f_{pt} \quad (1.48)$$

で表される。このとき  $f_{pt} = k_f a_f / 4$  は  $f_p$  の閾値を与える。よって、(1.40) 式と (1.47) 式の関係より有効ピンニング効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{1 - f_{pt}/f_p}{1 + f_{pt}/f_p} \quad (1.49)$$

で与えられる。ただし  $f_{pt}/f_p$  は  $s = \phi_0 / \pi^2 r_0^2 B_\phi$  として

$$\frac{f_{pt}}{f_p} = \frac{-(s+1) + \sqrt{s^2 + 6s + 1}}{2s} < 1 \quad (1.50)$$

である。よって (1.50) 式は

$$J_{c0} = \frac{\eta \pi^2 R^3 B_\phi B_c^2}{4\mu_0} \quad (1.51)$$

となる。ただし、 $R^3$  は

$$R^3 = r_0 (r_0 + \xi_{ab})^2; \xi_{ab} > r_0 \quad (1.52)$$

$$= \xi_{ab} (r_0 + \xi_{ab})^2; \xi_{ab} < r_0 \quad (1.53)$$

で与えられる量で、柱状欠陥の半径に関するパラメータである。

以上が加算理論であるが、上述したように有効ピンニング効率はピン力が周期的に変化する Campbell モデルにより導出している。しかし、柱状欠陥が導入された実際の試料において、ピン力の働きは複雑であるため実際の有効ピンニング効率の値と異なることが予想される。そのため、このような取扱いが非常に複雑な問題に対し数値シミュレーションが有効な手段となる。

## 1.7 直流磁化法

直流磁化測定では、ある一定温度で試料の広い面に垂直、すなわち  $c$  軸に平行に外部磁場を印加する。このとき最初に - 7 T を印加し、0 T から 7 T まで増磁する。そして、7 T から 0 T まで減磁して、磁気モーメントを測定することにより、ヒステリシス曲線

を得る。ある磁場における磁気モーメントのヒステリシスの幅  $\Delta m$  が臨界電流密度に比例することから、このヒステリシス曲線から測定温度下における臨界電流密度の外部磁場依存性、つまり  $J_c$ - $B$  特性が求まる。長さ  $l$ 、幅  $w$  の平板上の超伝導体 ( $l > w$ ) の試料の広い面に垂直に磁場を加えた場合について考える。試料の中心を原点とする座標を設け、図 1.8 のように試料の幅方向を  $x$  軸、長さ方向を  $y$  軸、広い面に垂直な方向を  $z$  軸とする。磁場を印加すると四方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は臨界電流密度が等方的ならば Bean-London モデルを仮定すると電流は試料の端から一定の距離のところを流れるので、中心から  $x \sim x+dx$  の位置を流れる電流のパターンは図 1.8 のようになる。この線素の  $z$  軸方向のサイズを  $dz$  とすると、この部分を流れる微小電流は  $dI_c = J_c dx dz$  である。よって、幅  $dx$  の帯に囲まれた領域の面積  $S$  は

$$\begin{aligned} S &= 4x \left( x + \frac{l-w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (1.54)$$

となる。また、この微小電流により発生する磁気モーメントは  $dm = S dI_c$  となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \int dm \\ &= \int \int S(x) J_c dx dz \\ &= J_c d \int S(x) dx \end{aligned} \quad (1.55)$$

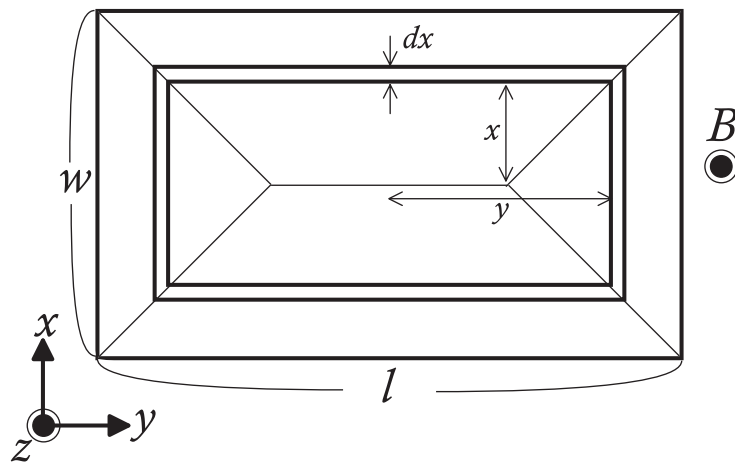


図 1.8 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅  $dx$  の帯に囲まれた領域

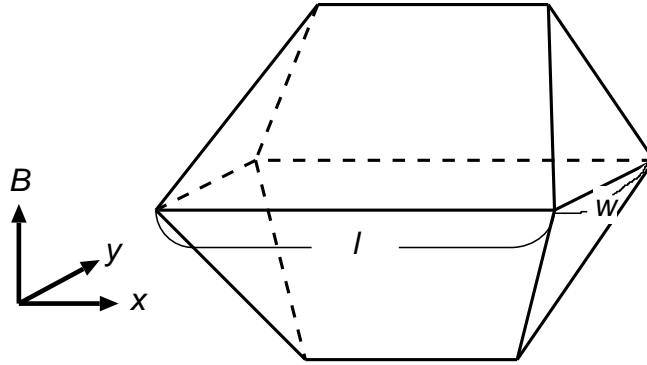


図 1.9 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密度の空間分布

となる。ただし、 $d$  は磁場の方向の試料の厚みである。これを計算すると

$$m = \frac{(3l - w) w^2 t J_c}{12} \quad (1.56)$$

となり、図 1.9 の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっているため、超伝導体の磁気モーメントのヒステリシスの幅  $\Delta m$  はその 2 倍となる。すなわち、

$$\Delta m = \frac{(3l - w) w^2 t}{6} J_c \quad (1.57)$$

となり、これから  $J_c$  が評価される。

ただし、SQUID 磁力計での磁気モーメント  $m$  の測定値の単位は [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$m[\text{Am}^2] = m[\text{emu}] \times 10^3 \quad (1.58)$$

## 1.8 本研究の目的

鉄砒素系超伝導体は、発見されて間もないということもあり、そのポテンシャルの解明や新物質探索などによる  $T_c$  の向上など今後の発展に多くの期待が集まっている。これまで新物質探索の研究は盛んに行われてきており、一方でピンニング構造の解明やキャリアドーピングの最適化についての研究も精力的に行われてきている。しかし、ピンを導入することで  $J_c$  がどの程度改善されるのか、つまり鉄砒素系超伝導体の本質的なポテンシャルがどの程度かは明らかにされていない。ピン力と密接な関係にある凝縮エネルギー密度が得

られれば、どのように応用可能なポテンシャルを有しているのかが明確になり、適した応用範囲などを明らかにすることが期待できる。本研究では  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  に対し種類の異なる重イオンを照射して円柱状欠陥を導入し、磁束クリープ・フローモデルと加算理論から凝縮エネルギー密度を評価した。また、その際に用いられる値である有効ピンニング効率をシミュレーションにより求め従来の方法と比較を行った。その結果から  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  超伝導体のポテンシャルについて評価することを目的とする。

## 第2章

# 実験

### 2.1 試料準備

本研究では東京大学の為ヶ井強准教授から提供された様々な重イオンを照射した122系の $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ 単結晶試料に対し、SQUID(Superconducting QUantum Interference Device)磁力計による直流磁化法で測定された臨界電流密度の磁場および温度依存性に関するデータの解析を行った。

単結晶試料は自己フラックス法により作製されており、日本原子力研究開発機構(JAEA)のタンデム加速器でAuイオンを $c$ 軸と平行に200 MeVのエネルギーで照射を行い、放射線医学総合研究所(NIRS)のHIMAC(重イオン医療用加速器)でXeイオンを $c$ 軸と平行に800 MeVのエネルギーで照射を行った。また、理研(RIKEN)でUイオンを $c$ 軸と平行に2.6 GeVのエネルギーで照射を行った。マッチング磁場 $B_\phi$ はUイオン以外の各試料では2 T、Uイオンを照射した試料ではそれぞれ2 T、16 Tである。各試料共に臨界温度 $T_c$ は24 Kである。図2.1は実際にAuイオンを照射し柱状欠陥を導入した $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ 超伝導体をTEM観察法により撮影したものである。破線状の円で囲んだものが柱状欠陥であり、半径は2.5nm程度であることがわかる。なお、Xe、Uイオンを照射した試料に対してTEM観察法は行っておらず、そのため柱状欠陥の半径は不明である<sup>[3]–[5]</sup>。

#### 2.1.1 フラックス法

フラックス法とは、単結晶試料作製法の一つである。目的の物質Aの他に物質B(フラックス)を坩堝に加え、加熱して融解させた後、徐冷していく。このとき図2.2のよ



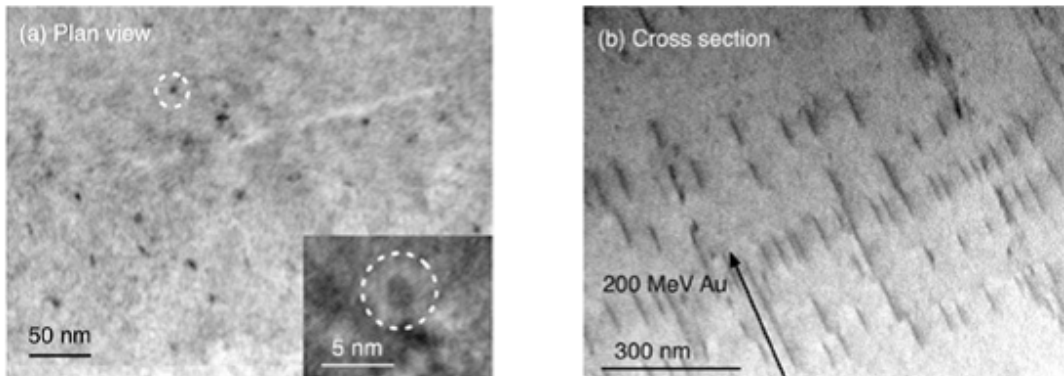


図 2.1 Au イオンを照射し柱状欠陥を導入した試料の TEM 画像

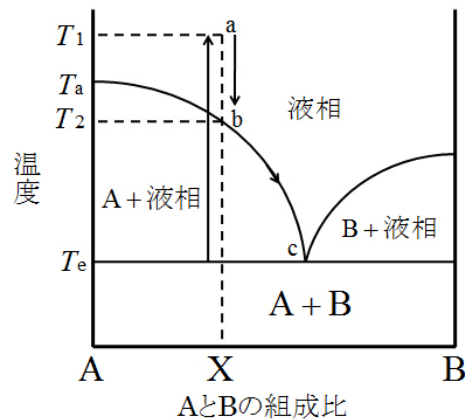


図 2.2 フラックス法の原理

うに、A と B の組成比が X の混合物を A と B が液相状態である高温相（液相）の温度  $T_1$  (点 a) 間で加熱して、徐冷する。温度  $T_2$  (点 b) に到達すると、物質 A が固相になって加えた物質 B が液相のままである低温相 (A+ 液相) が存在すれば A の融点  $T_a$  以下で共晶温度  $T_e$  まで液相線 bc に沿って目的の結晶 A が成長していく。

このフラックス法の長所としては、物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長する、装置が簡便で操作が容易などがある。一方、フラックス法の短所としては、結晶中にフラックス不純物が混入する可能性がある、結晶育成に時間がかかるなどがある。

### 2.1.2 タンデム加速器

タンデム加速器とは、ペレットチェーンに電荷を乗せて高電圧端子（ターミナル部）に運び上げ高電圧を発生させてイオンを加速する装置で、一つの高電圧で加速イオンの電荷を負から正へ変換して2回加速する装置のことを総称してタンデム加速器という。負イオン源では原子に電子を結合させ負イオンを生成する。これを加速するため超高真空に保たれた初段加速管に入射し負イオン加速管入口まで到達させる。負イオン加速管まで到達した負イオンは、正の高電圧端子にむけて加速される。高電圧端子に到達した負イオンは電子ストリッパ（炭素薄膜または窒素ガス層）で多数の電子がはぎ取られ正イオンに変換後、正イオン加速管で再び加速され高エネルギーになる。タンデム加速器から得られるイオンビームは、そのエネルギー、イオンの種類、量を正確に制御できるため精密な原子核物理、物質科学などの研究に利用される。今回の研究ではそのイオンビームで  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  単結晶試料にサイズおよび数密度の分かる柱状欠陥を導入した。

### 2.1.3 HIMAC

HIMAC(“Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba”の頭文字をとったもので直訳すると「千葉にある重イオン医療用加速器」となる)とは、放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置のことで、イオンを加速させてがん組織に照射することでがん組織を破壊するために利用されている。また、そのような医療用途以外にも物理・工学分野の研究にも利用されている。

### 2.1.4 理研

理研とは、理化学研究所の略称で、科学技術に関する研究を総合的に行うことにより、科学技術の水準向上を図ることを目的とした自然科学の総合研究所である。この研究所が有する理研リングサイクロトロンは、重イオンを GeV 以上のエネルギーまで加速できる施設で、多くの研究グループが超伝導体などの各種試料に照射することで様々な研究に利用している。

## 2.2 有効ピンニング効率

### 2.2.1 概要

加算理論において、有効ピンニング効率はピン力が増加するモデルにより導出することができる。しかし、柱状欠陥が導入された実際の試料においてピン力の働きは複雑であるため、実際の有効ピンニング効率の値と異なることが予想される。そこで、本研究ではこのような複雑な処理に対し有効であるシミュレーションを Processing により行い、有効ピンニング効率を求めた。

### 2.2.2 Processing

シミュレーションは Processing を用いて行った<sup>[6]</sup>。Processing は、画像処理やアニメーションなどに特化したプログラミング言語であり、Java をベースとした実行環境とエディタが用意された統合開発環境である。図 2.3 は実際の Processing を使用した統合開発環境の様子である。このように視覚的なフィードバックが即座に得られることから、複雑なプログラムを作成する際の負担を軽減することができる。

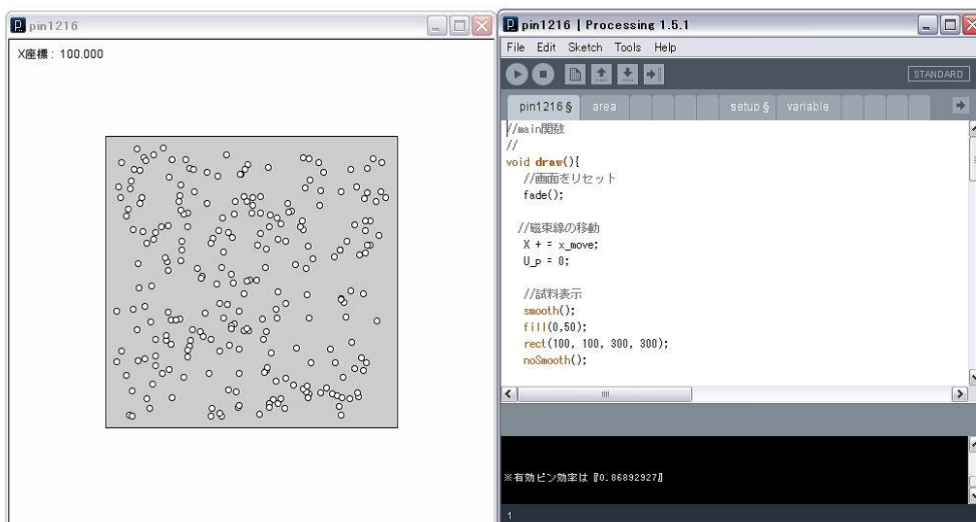


図 2.3 Processing による統合開発環境の様子

### 2.2.3 シミュレーションの流れ

図 2.4 は今回作成した二次元量子化磁束モデルの模式図である。黒い丸は磁束線を示し、1つの磁束線は近接する6つの磁束線とバネ定数  $k_f$  のバネで繋がれて弾性相互作用を受ける。図 2.5 にシミュレーションの様子を示す。黒い丸は磁束線、白い丸がピンニング・センター、灰色の部分は超伝導を表し、長さ方向を  $x$  軸、幅方向を  $y$  軸、厚さ方向を  $z$  軸とする。

図 2.8 にシミュレーションの流れをフローチャートにより示す。外部磁場  $B$  に応じた格子間距離  $a_f = (2\phi/3^{1/2}B)^{1/2}$  である磁束線を三角格子状に配置する ( ①)。ただし、磁束線には周期的境界条件を導入している。この磁束線全体を、マッチング磁界に応じたピンニング・センターをランダムに配置した  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  の領域上に対し ( ②)、 $x$  軸の右方向に微小区間  $\Delta x$  ずつ移動させる ( ③)。つまり、ローレンツ力は右方向に働いている。このとき、磁束線の周囲にピンが存在しない場合、磁束線はそのまま右方向に移動するが、磁束線がピンと重なっている場合、その時の面積の変化量に応じたピン力が働く。このピン力は以下の方法より導出した。

一つの磁束線に着目し、その磁束線が一つのピンと重なる面積の変化量を  $\Delta S$  とすると、図 2.6 より、このときの面積  $S$  は積分を用いて

$$S = 2 \int_t^{c-r_0} \left( \sqrt{r_0^2 - (x-c)^2} + d \right) dx + 2 \int_{a+\xi_{ab}}^t \left( \sqrt{\xi_{ab}^2 - (x-a)^2} + b \right) dx \quad (2.1)$$

と表すことができるため、磁束線をローレンツ力によって移動させた試行回数を  $n$  とし、

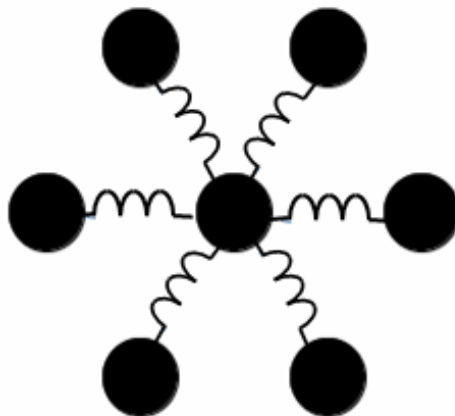


図 2.4 二次元量子化磁束格子モデルの模式図

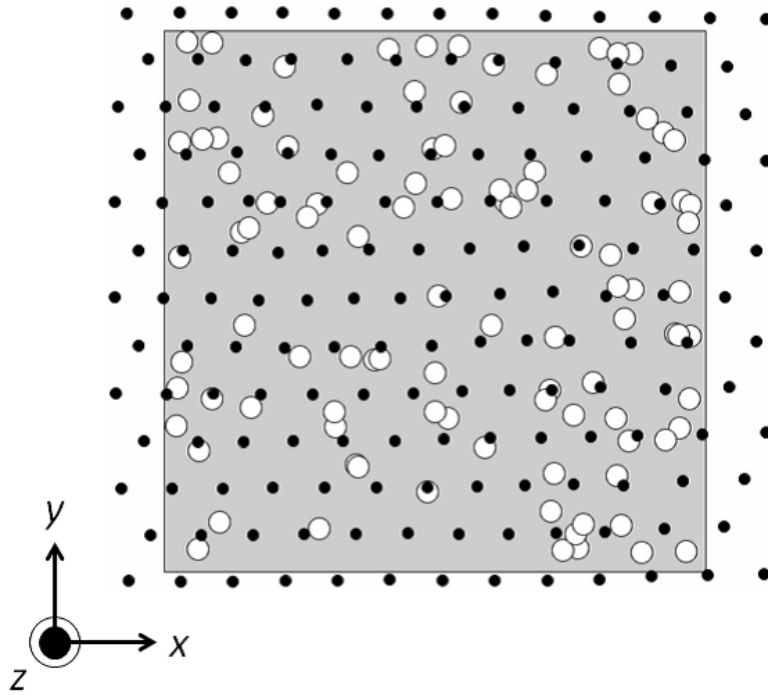


図 2.5 シミュレーションの様子

試行回数  $n$  における磁束線とピンの重なる面積を  $S_n$  とすると、 $\Delta S$  は  $S_n - S_{n-1}$  によって与えられる ( ④ )。よって、このとき一つの磁束線が有するエネルギーは

$$U = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \cdot (S_n - S_{n-1}) \quad (2.2)$$

で表され、一つの磁束線に働くピン力  $f_p$  は

$$f_p = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \cdot \frac{S_n - S_{n-1}}{\Delta x} \quad (2.3)$$

となる ( ⑤ )。これにより、ピン力とバネによる弾性相互作用を考慮した磁束線の移動距離が決定する ( ⑥ )。この操作を図 2.7 に示すように  $(0,0)-(x,0)$ ,  $(0,1)-(x,1)$ , ...,  $(0,y-1)-(x,y-1)$ ,  $(0,y)-(x,y)$  の順に全磁束線に対して行うが、一回の試行では正確な移動距離が得られないため、この試行をそれぞれの磁束線がほとんど動かない平衡状態になるまで繰り返す ( ⑦ )。以上をローレンツ力による総移動距離が格子間距離  $a_f$  に到達するまで行い、有効ピンニング効率を求める。有効ピンニング効率は以下の方法より導出した。

磁束線全体を微小区間  $\Delta x$  だけ動かしたときの全磁束線とピンの重なる面積の変化量を

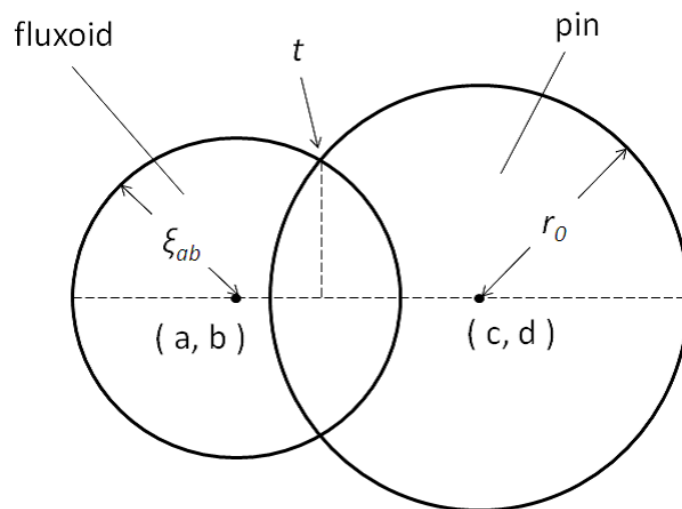


図 2.6 磁束線とピンの模式図

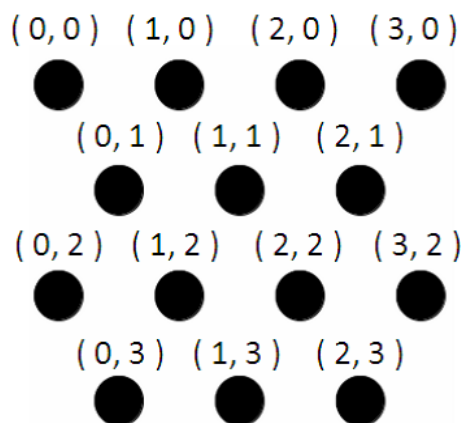


図 2.7 磁束線の振り分け番号の対応関係

$\Delta S_0$  とすると全体のエネルギーは

$$U_0 = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \Delta S_0 \quad (2.4)$$

で表される。このとき、ピン力密度  $F_p$  は磁束線を変位させたときの全体のエネルギー  $U_0$  を距離で偏微分した値の最大値で与えられる。よって、ピン力密度  $F_p$  は

$$F_p = \left( \frac{\partial U_0}{\partial x} \right)_{\text{MAX}} \quad (2.5)$$

となる。そして、(1.40) 式から有効ピンニング効率は

$$\eta = \frac{F_P}{N'_p f_P} \quad (2.6)$$

で与えられ、 $F_p$  は (2.5) 式から、 $N'_p$  と  $f_p$  は (1.35) 式、(1.38) 式、(1.39) 式より与えられる。以上の方法で有効ピンニング効率を導出した。

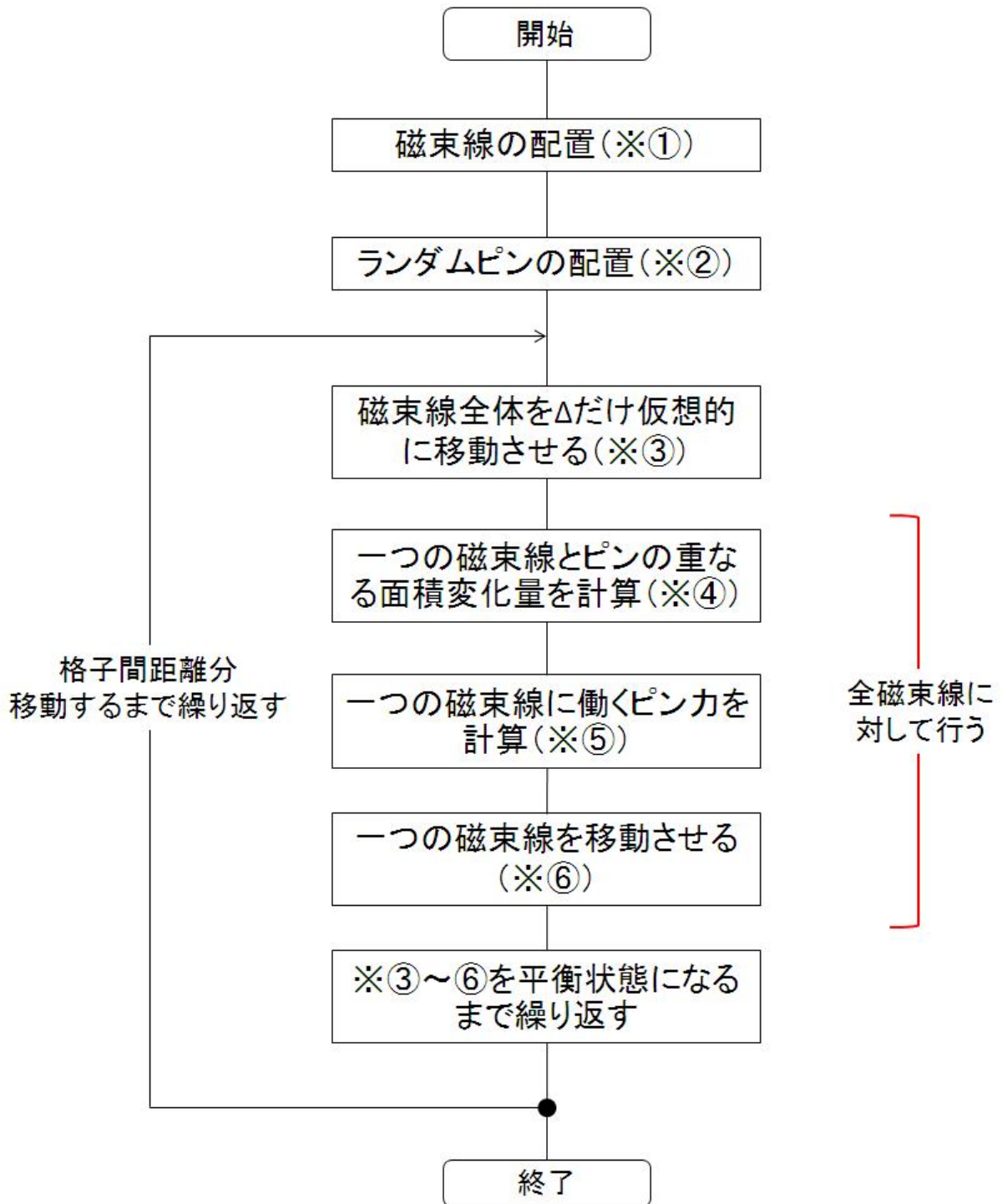


図 2.8 シミュレーションのフローチャート



# 第3章

## 結果および考察

### 3.1 臨界電流密度の磁場依存性

磁気モーメントのヒステリシス曲線の解析から得られた  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  超伝導体の Au イオン照射前後の 2–20 K の各温度における臨界電流密度の磁場依存性をそれぞれ図 3.1(a) に示す。同様に Xe、U イオン照射後の試料の臨界電流密度の磁場依存性をそれぞれ図 3.1(b) に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の外部磁場  $B$ 、縦軸は対数表示の臨界電流密度  $J_c$  を表している。

Au イオン照射前後で  $J_c$  を比較すると、2 K、0.1 T における  $J_c$  は照射前の試料で

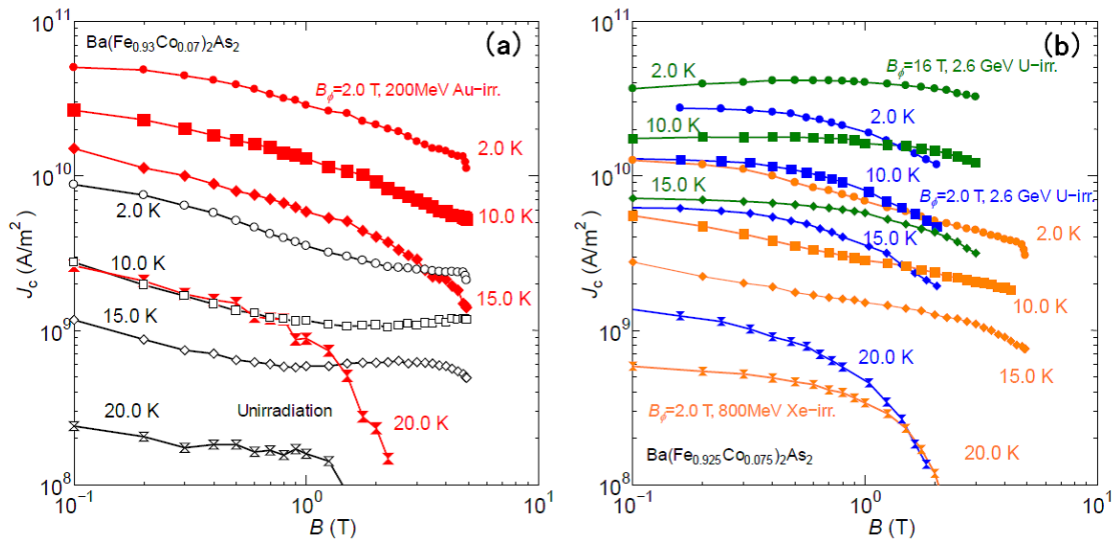


図 3.1 臨界電流密度の磁場依存性

$J_c = 9 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ 、照射後の試料で  $J_c = 6 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$  という結果が得られた。 $J_c$  は Au イオン照射前後で 6 倍ほど増加しており、Au イオン照射したことが  $J_c$  の増加につながったと考えられる。また、Xe、U イオンを照射した試料についても、それぞれの  $J_c$  は照射前と比べ増加していることがわかる。よって、重イオン照射により柱状欠陥が導入され、その柱状欠陥が有効なピンニング・センターとして働いていると言える。

仮想的な臨界電流密度のパラメータの値を仮定して、1.5 節で述べた磁束クリープ・フローモデルを用いて、実験結果に対応させるフィッティングを行った。各パラメータの値は (1.14) 式で、 $J_c$  の理論値が実験値と合うように調整した。図 3.2–図 3.5 にそれぞれの重イオンを照射した試料の  $J_c$  の磁場依存性を示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の  $B$ 、縦軸は対数表示の  $J_c$  を表している。また、磁束クリープ・フローモデルで導出した理論値を実線で示す。このとき、それぞれの試料において照射後の  $J_c$  が理論値と近い値となっている。そのため、磁束クリープ・フローモデルによって説明できることから、このときのパラメータより求められる仮想的な臨界電流密度  $J_{c0}$  を利用して凝縮エネルギー密度を導出することができる。

## 3.2 凝縮エネルギー密度

Au イオン照射した試料の臨界電流密度特性から磁束クリープ・フロー理論と加算理論を用いて凝縮エネルギー密度を評価した。Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> および Y-123<sup>[7]</sup>、Bi-2212<sup>[8]</sup>、Bi-2223<sup>[9]</sup>の凝縮エネルギー密度の温度依存性を図 3.6 に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の規格化温度  $T/T_c$ 、縦軸は対数表示の凝縮エネルギー密度  $B_c^2/2\mu_0$  を表している。各試料で臨界温度  $T_c$  が異なるため、温度は  $T_c$  で規格化した。

Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 超伝導体の凝縮エネルギー密度は  $T/T_c = 0.5$  で  $B_c^2/2\mu_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  程度であり、Bi-2212 および Bi-2223 の凝縮エネルギー密度と近い値であることがわかる。また、臨界温度付近において Bi-2212 や Bi-2223 と比べると凝縮エネルギー密度の変化が緩やかで、Y-123 のグラフに近いことが分かる。

ここで、各試料の温度依存性を定量的に評価するため、それぞれの凝縮エネルギー密度の値を最小二乗法により直線近似した。その結果を図 3.7、図 3.8 に示す。このとき、 $B_c^2/2\mu_0 \propto (1 - T/T_c)^m$  であり、 $m$  は温度依存性のパラメータである。グラフの横軸はそれぞれ対数表示の  $1 - T/T_c$  および  $1 - (T/T_c)^2$ 、縦軸は対数表示の凝縮エネルギー密度  $B_c^2/2\mu_0$  を表している。このときの Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における相関係数  $r$  は、横軸  $1 - T/T_c$  および  $1 - (T/T_c)^2$  でフィットさせたものでそれぞれ 0.99, 0.98 となり、前者の方がよりフィットしていることがわかる。他の試料においても、相関係数  $r$  は横軸

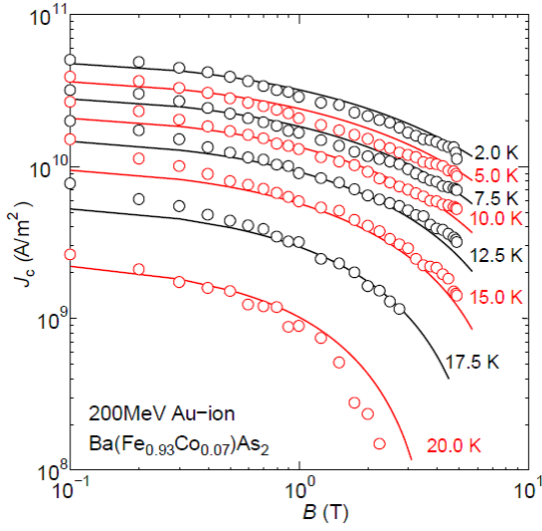


図 3.2 Au イオンを照射した試料の実験値と理論値

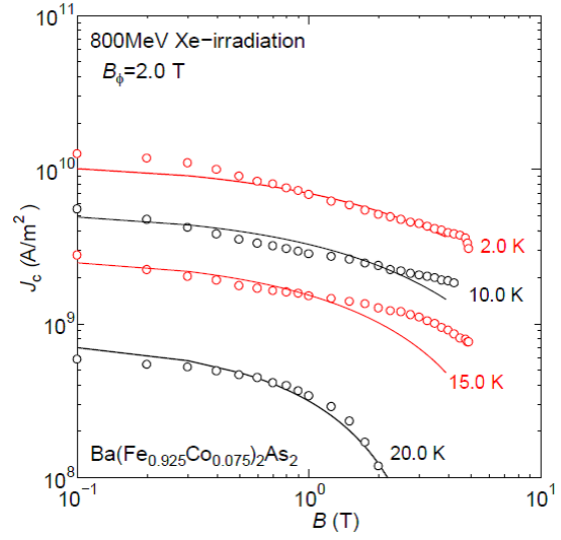


図 3.3 Xe イオンを照射した試料の実験値と理論値

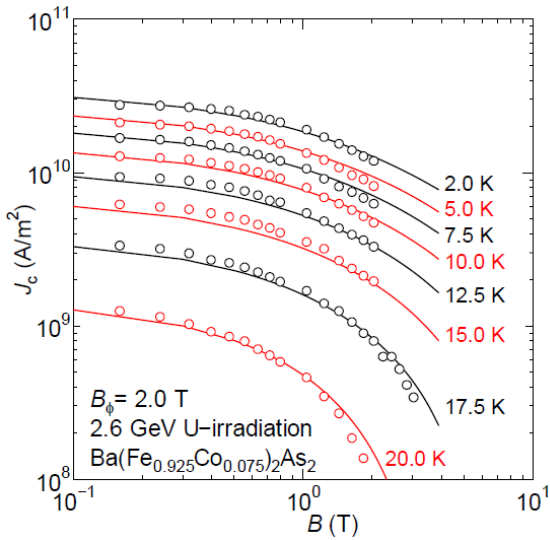


図 3.4  $U(B_\phi=2 \text{ T})$  イオンを照射した試料の実験値と理論値

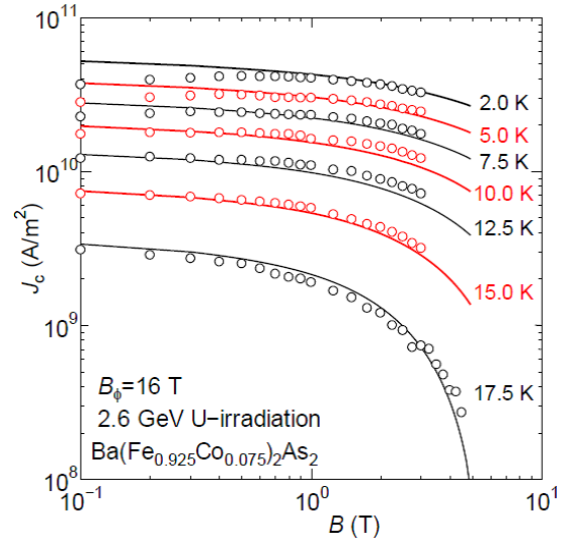


図 3.5  $U(B_\phi=16 \text{ T})$  イオンを照射した試料の実験値と理論値

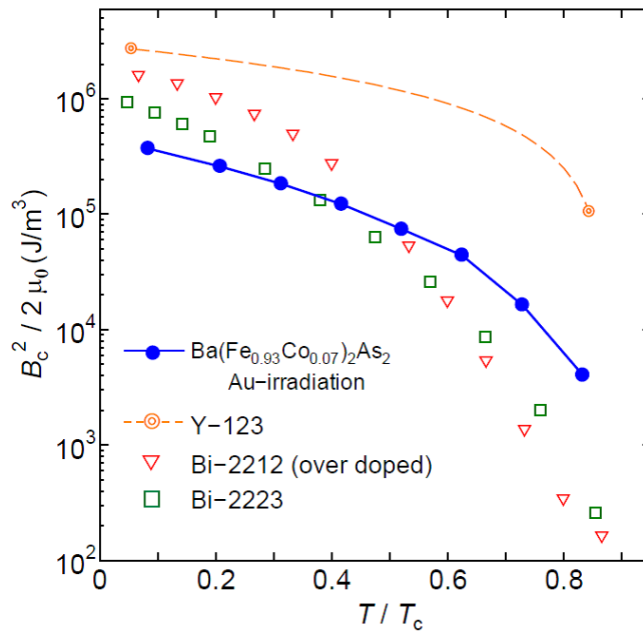


図 3.6 凝縮エネルギー密度の規格化温度依存性

表 3.1 温度依存性のパラメータ

試料	Ba(Fe <sub>0.93</sub> Co <sub>0.07</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	Y-123	Bi-2223	Bi-2212
$m$	2.6	1.5	4.3	5.3

$1 - T/T_c$  でフィットさせたものでより良い値を示したので、今回の解析より得られた温度依存性のパラメータは横軸  $1 - T/T_c$  でフィットさせたものを採用した。各試料の温度依存性のパラメータの値を表 3.1 に示す。このとき、Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は Bi-2223 や Bi-2212 と比べ Y-123 の値に近いと、上述のように Y-123 の温度依存性に近いと言える。これは Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の異方性  $\gamma_a$  が 1.5–2 と小さいことが原因と考えられる<sup>[10]</sup>。しかし、Y-123 の異方性  $\gamma_a$  が 5–7 ということを見ると<sup>[11]</sup>、Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の異方性は Y-123 と比べかなり低いにもかかわらず、温度依存性は Y-123 と比べ若干ではあるが高い値を示している。これは、Y-123 の  $T_c$  が 90 K 程度に対し、今回使用した Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の  $T_c$  が 24 K 程度とかなり低い分、温度変化による影響を受けやすいのではないかと考えられる。しかし、Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の温度依存性は Bi-2212 や Bi-2223 と比べより良い値を示しているため、臨界温度付近での応用に有利であると言える。

次に、同様の試料において、凝縮エネルギー密度の大きさは変わらないと予想するこ

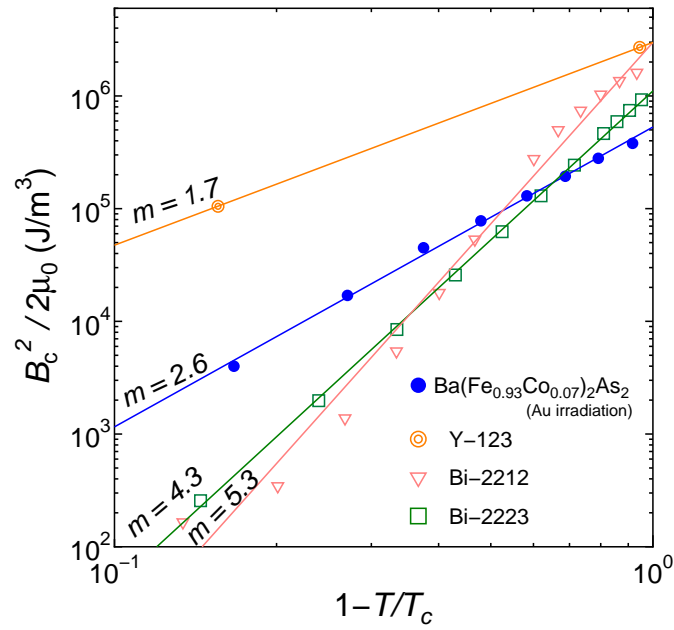


図 3.7 凝縮エネルギー密度のフィッティング。縦軸は  $B_c^2/2\mu_0$ 、横軸は  $1 - T/T_c$ 。

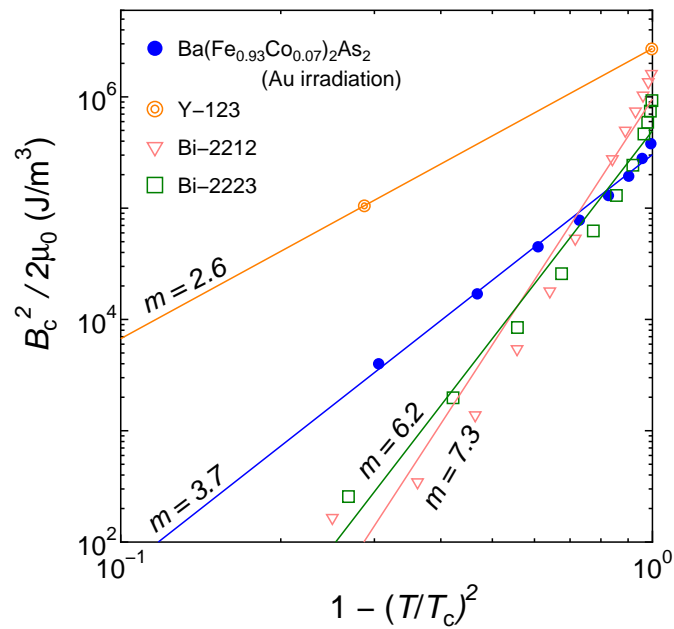


図 3.8 凝縮エネルギー密度のフィッティング。縦軸は  $B_c^2/2\mu_0$ 、横軸は  $1 - (T/T_c)^2$ 。

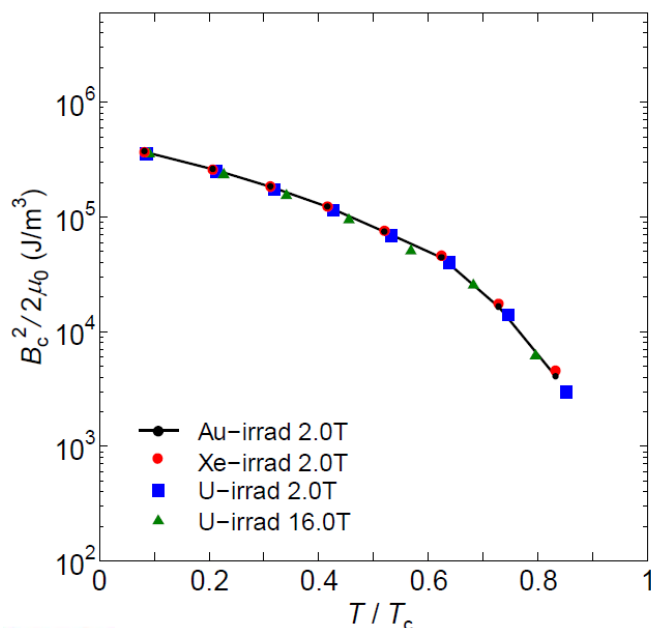


図 3.9 様々な重イオンを照射した試料の凝縮エネルギー密度の規格化温度依存性

表 3.2 重イオン照射による柱状欠陥の半径

照射イオン	Au	Xe	U ( $B_\phi = 2$ T)	U ( $B_\phi = 16$ T)
半径 $r_0$ [nm]	2.5	1.0	1.9	1.1

とができるのため、不明であった Xe、U を照射した試料の欠陥の半径について、Au イオンと同様の解析を行い推定した。図 3.9 は、それぞれのイオンによる柱状欠陥の半径を変数とし、その値を変化させることで、Au イオンを照射した試料の凝縮エネルギー密度に一致させたものである。ここで、グラフの横軸は対数表示の  $T/T_c$ 、縦軸は対数表示の  $B_c^2/2\mu_0$  を表している。その結果を表 3.2 に示す。Au イオンを照射した試料で欠陥の半径が 2.5 nm であるのに対し、Xe イオンを照射した試料で 1.0 nm、U イオンを 2、16 T 照射した試料でそれぞれ 1.9、1.1 nm と小さくなった。Au イオンや U イオンを照射した試料の欠陥に比べ、Xe イオンを照射した試料の欠陥が小さくなった原因としては、Xe イオンのイオン半径が Au イオンや U イオンに比べ小さいためだと考えられる。また、U イオンで照射した試料の欠陥の半径が 2 T と比べ、16 T で小さい値となったのは、図 3.10 に示すように、U イオンを照射した際に欠陥が重なったのが原因と考えられる。以上の結果から、凝縮エネルギー密度から欠陥の半径を評価できることが分かった。

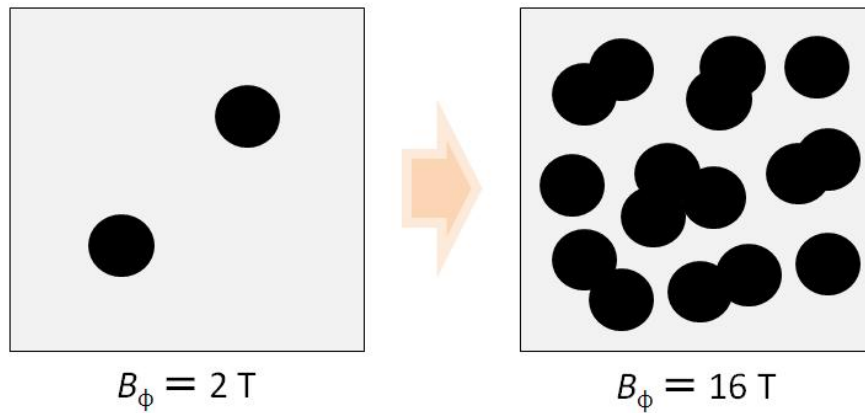


図 3.10 U イオンをマッチング磁界 2, 16T で照射したときの試料の様子

### 3.3 有効ピンニング効率

2.2.2 節で説明した二次元量子化磁束モデルを用い、有効ピンニング効率をシミュレーションにより評価した。

外部磁場  $B$  を 2 T、コヒーレンス長  $\xi_{ab}$  を 3 nm、柱状欠陥の半径  $r_0$  を 3 nm とし、マッチング磁場  $B_\phi$  を変化させた時の有効ピンニング効率  $\eta$  の分布を図 3.11 に示す。 $B$  を 2 T、 $B_\phi$  を 2 T、 $\xi_{ab}$  を 3 nm とし、 $r_0$  を変化させた時の  $\eta$  の分布を図 3.12 に示す。ここで、グラフの横軸は対数表示の  $f_{pt}/f_p$ 、縦軸は  $\eta$  を表している。ただし、 $f_{pt}/f_p$  は (1.50) 式で与えられる値である。実際の測定条件に近い  $B = 2$  T、 $B_\phi = 2$  T、 $\xi_{ab} = 3$  nm、 $r_0 = 3$  nm の時の  $\eta$  を赤でプロットとした。また、式 (1.49) で与えられる従来の方法により得られた  $\eta$  の理論値を実線で示す。

このとき、 $\eta$  の理論値は  $f_{pt}/f_p$  の値が増加するとともに減少する。同様にシミュレーションにおいても  $f_{pt}/f_p$  の値が増加するとともに  $\eta$  が減少していく様子が確認できる。しかし、両図において、 $f_{pt}/f_p = 10^{-1}$  を超えた辺りから  $\eta$  の測定値と理論値の間で誤差が大きくなっているのがわかる。これはランダムに打ち込まれた柱状欠陥同士が図 3.13 のように重なった場合を考慮しておらず、プログラム上の欠陥が原因であると考えられる。そのため、 $B_\phi$  および  $r_0$  が大きくなり柱状欠陥同士が重なる確率が高くなった領域において、測定値と理論値との間に誤差が生じたと考えられる。したがって、柱状欠陥同士の重なりが  $\eta$  に与える影響は大きいと言える。しかし、従来の方法においてもこのシミュレーションと同様に柱状欠陥同士の重なりは考慮されておらず、そのため従来の方法を用

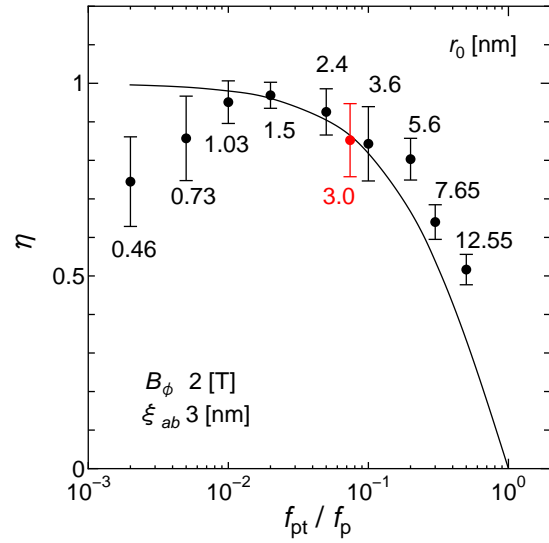
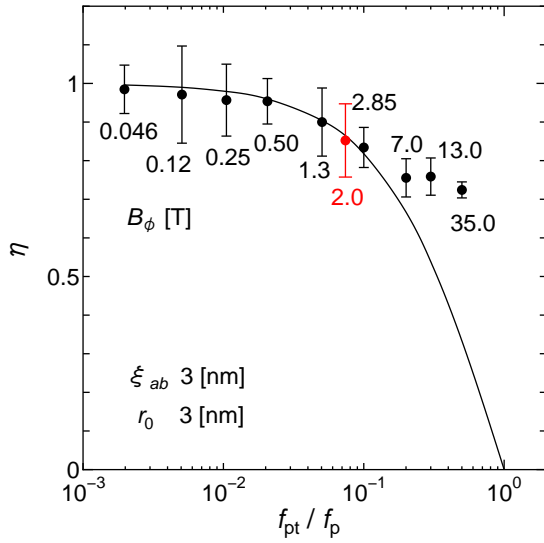


図 3.11 有効ピンニング効率の分布 ( $B_\phi$  変化)    図 3.12 有効ピンニング効率の分布 ( $r_0$  変化)

いた場合でも柱状欠陥同士の重なりが多ければ多いほど  $\eta$  の値に影響を及ぼすことが予想される。また、図 3.12 において  $r_0$  を小さくしていくとともに  $\eta$  も減少していることがわかる。これは図 3.14 のように  $r_0$  が磁束線に対し極端に小さくなったことで、個々のピン力が低下し欠陥が有効なピンニング・センターとして働かなくなったため、磁束線を欠陥内に留めることができなくなり、全体としてピン力密度が小さくなった結果、 $\eta$  が減少したと考えられる。したがって、従来の方法では  $r_0$  があまりに小さくなった時に  $\eta$  に誤差が生じることが予想される。

以上の結果から、図 3.11、図 3.12 において、 $f_{pt}/f_p$  が  $10^{-1}$  を超えた領域では、面積の重なりを考慮できていないプログラム上の欠陥により、 $\eta$  を正しく導出できていない可能性がある。よって、従来の方法により導出した場合の方が、実際の有効ピンニング効率に近い値が得られるのではないかと考えられる。しかし、図 3.12 における  $r_0$  が極度に小さい領域では、個々のピンが有効に働かないことに起因するピン力密度の低下が有効ピンニング効率の減少につながっていると予想することができるため、シミュレーションによる導出が有効であると考えられる。

$B_\phi$  を 2 T、 $r_0$  を 3 nm とし、 $\xi_{ab}$  とバネ定数  $k_f$  をそれぞれ変化させた時の  $\eta$  の分布を図 3.15、図 3.16 に示す。ここで、グラフの横軸はそれぞれ対数表示の  $\xi_{ab}$  と  $k_f$ 、縦軸は  $\eta$  を表している。実際の測定条件に近い  $B = 2$  T、 $B_\phi = 2$  T、 $\xi_{ab} = 3$  nm、 $r_0 = 3$  nm の時の  $\eta$  を赤でプロットとした。また、式 (1.49) で与えられる従来の方法による  $\eta$  の理論値を実線で示す。このとき、 $\eta$  の理論値は  $\xi_{ab}$  や  $k_f$  と直接関係がないため一定である。



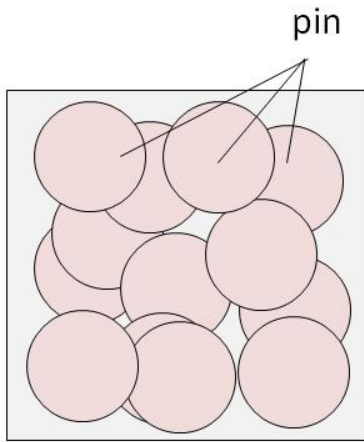


図 3.13  $B_\phi$  もしくは  $r_0$  が大きいときのシミュレーションの様子。 $B_\phi$  もしくは  $r_0$  が大きくなるとランダムに導入された欠陥同士の重なる確率が大きくなる。

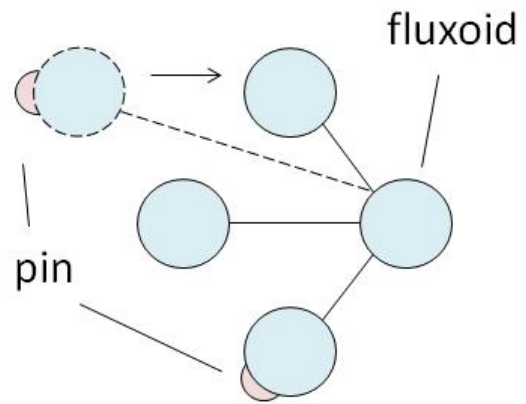


図 3.14  $r_0$  が極端に小さいときのシミュレーションの様子。欠陥のサイズが極端に小さいため有効なピンニング・センターとして働かなくなる。

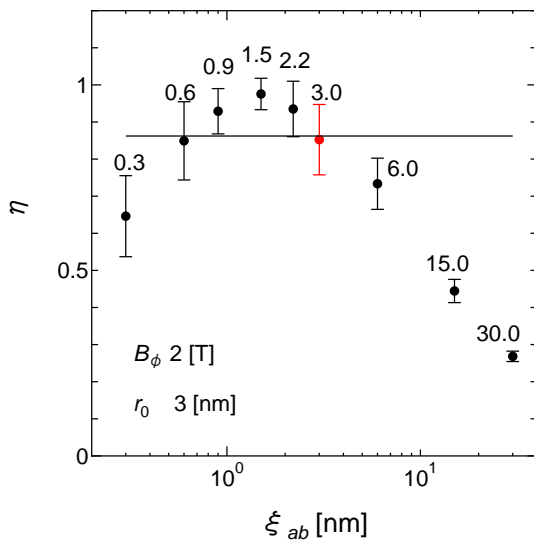


図 3.15 有効ピンニング効率の分布 ( $\xi_{ab}$  変化)

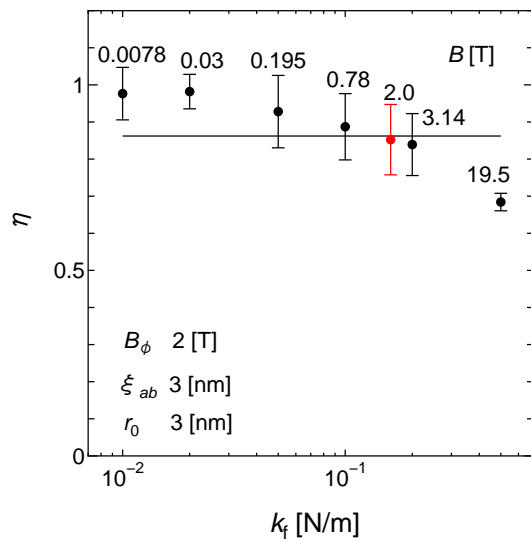


図 3.16 有効ピンニング効率の分布 ( $k_f$  変化)

図 3.15 において、 $\eta$  は  $\xi_{ab}$  が 3 nm を境に大きい領域と小さい領域において理論値との誤差が生じている。 $\xi_{ab}$  の増加とともに  $\eta$  が減少しているのは、図 3.17 のように  $\xi_{ab}$  が打ち込まれた欠陥に対して極端に大きくなったことで、磁束線内部に欠陥が複数本侵入した状態となり、磁束線と欠陥の重なる面積の変化量が減少したことが  $\eta$  の減少につながったと考えられる。 $\xi_{ab}$  が小さい領域において  $\eta$  が減少しているのは、図 3.18 のように  $\xi_{ab}$  が

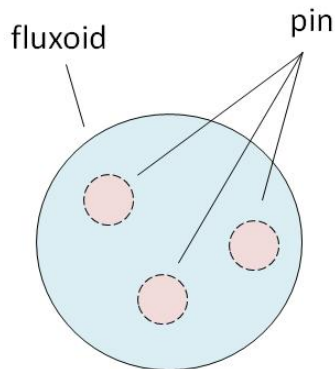


図 3.17  $\xi_{ab}$  が極端に大きいときのシミュレーションの様子。磁束線が極端に大きい  
ため磁束線と欠陥の重なる面積の変化量が  
減少する。

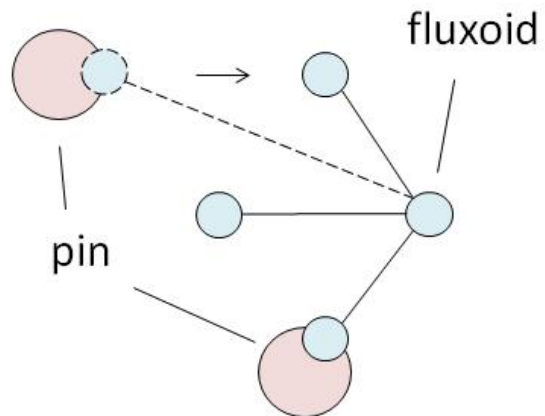


図 3.18  $\xi_{ab}$  が極端に小さいときのシミュレーションの様子。磁束線のサイズが極端  
に小さいため磁束線が欠陥内に長く留まら  
なくなる。

欠陥に対して極端に小さくなったことで、個々のピン力が低下し有効なピンニング・センターとして働かなくなったため磁束線が欠陥内に留まることができなくなり、全体としてピン力密度が小さくなった結果  $\eta$  が減少したと考えられる。したがって、従来の方法では  $\xi_{ab}$  が  $r_0$  に対して極端に大きい、もしくは小さい場合において  $\eta$  に誤差が生じることが予想される。また、図 3.16 において、 $\eta$  は  $k_f$  が極端に大きい領域と小さい領域において理論値との誤差が生じている。 $k_f$  が小さい領域において  $\eta$  が増加しているのは、図 3.19 のように  $k_f$  が小さくなったことで、磁束格子が弾性相互作用の影響を受けにくくなり、欠陥内に留まる磁束線の本数が多くなったため、ピン力密度が大きくなり  $\eta$  が増加したと考えられる。逆に、 $k_f$  が極端に大きい領域において  $\eta$  が増加しているのは、図 3.20 のように  $k_f$  が大きくなったことで、磁束格子が弾性相互作用の影響を受けやすくなり、欠陥内に留まる磁束線の本数が少なくなったため、ピン力密度が小さくなり  $\eta$  が減少したと考えられる。したがって、従来の方法では  $k_f$  が極端に大きい、もしくは小さい場合において  $\eta$  に誤差が生じることが予想される。

以上の結果から、図 3.15 において、 $\xi_{ab}$  が極度に小さい領域では、個々の磁束線に対しピン力にほとんど働かないことに起因するピン力密度の低下が有効ピンニング効率の減少につながっていると予想することができるため、シミュレーションによる導出が有効であると考えられる。また、 $\xi_{ab}$  が極度に大きい領域では、面積の変化量が減少したことに起因する全体のピン力密度が低下が有効ピンニング効率の減少につながっていると予想する

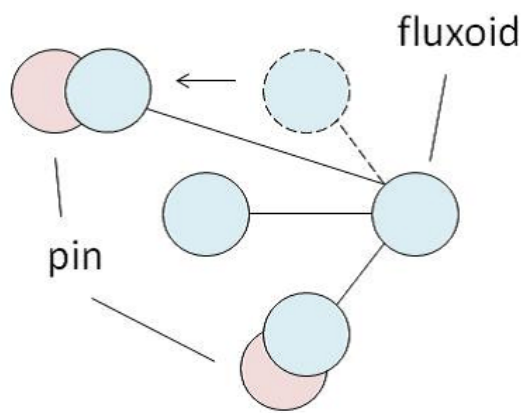


図 3.19  $k_f$  が小さいときのシミュレーションの様子。磁束線が弾性相互作用の影響を受けづらくなるため磁束線が欠陥内に長く留まる。

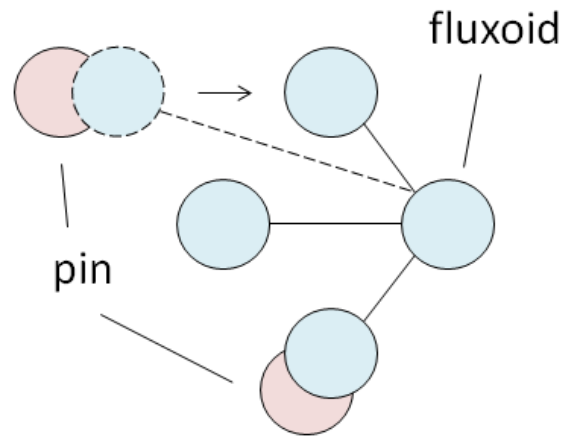


図 3.20  $k_f$  が大きいときのシミュレーションの様子。磁束線が弾性相互作用の影響を受けやすくなるため磁束線が欠陥内から外れやすくなる。

ことができるため、同様にシミュレーションによる導出が有効であると考えられる。図 3.16 において、 $k_f$  が実際の測定条件に近い領域では、ほとんど理論値に近い値を示しており、 $k_f$  が極度に大きい、もしくは小さい領域では、弾性相互作用の強弱によってピン力密度が増減したことで、有効ピンニング効率に影響を与えたと予想することができるため、シミュレーションによる導出が有効であると考えられる。

今回はシミュレーションということもあり、通常の測定ではほとんど取り扱うことのない領域まで測定を行った。このような領域では  $\eta$  の測定値と理論値の間で無視できない誤差が生じたが、実際の測定条件に近い領域においては  $\eta$  の測定値と理論値との間に著しい誤差は認められなかった。よって、通常測定を行う領域において、従来の方法から  $\eta$  を求め、その値を用い凝縮エネルギー密度を導出して問題ないと言える。

## 第4章

# まとめ

### 4.1 結論

本研究では  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  超伝導体に様々な重イオンを照射してサイズや数密度の分かる円柱状欠陥を導入した。直流磁化法により臨界電流密度を測定し、その測定結果と磁束クリープ・フローモデル、要素的ピン力の加算理論を用いて凝縮エネルギー密度を評価した。また、有効ピンニング効率をシミュレーションによって評価し、凝縮エネルギー密度に与える影響を調べた。これらより、以下の結論を得た。

- Au イオン照射後の臨界電流密度は 2 K、0.1 T で  $6 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$  程度の大きさであり、照射前より 6 倍程度増加した。また、Xe、U イオンを照射した試料においても照射前の試料と比べ臨界電流密度は増加した。このことから、重イオン照射を行うことで、柱状欠陥が導入され強いピンニング・センターとして働くことが確認できた。
- 凝縮エネルギー密度は低温領域において Y-123、Bi-2212 および Bi-2223 と近い値となった。また、温度依存性は Y-123 と類似しており、臨界温度付近で応用に有利な値であると言える。この原因として、試料の異方性が小さいと考えられる。
- 重イオン照射による欠陥の密度は凝縮エネルギー密度から予想することができるため、欠陥の半径が不明であった Xe、U イオンについて推定を行った。それぞれの欠陥の半径は、Au イオンを照射した試料で 2.5 nm だったのに対し、Xe イオンを照射した試料で 1.0 nm、U イオンをマッチング磁場 2 T、16 T で照射した試料でそ

れぞれ 1.9、1.1 nm と小さくなった。Au イオンや U イオンを照射した試料の欠陥に比べ、Xe イオンを照射した試料の欠陥が小さくなった原因としては、Xe イオンのイオン半径が Au イオンや U イオンに比べ小さいためだと考えられる。また、U イオンを照射した試料のマッチング磁場 2 T と 16 T で、16 T の半径が小さい結果となったのは、照射による柱状欠陥同士の重なりが 2 T と比べ、16 T の方でより多くなったのが原因であると考えられる。

- シミュレーションにおいて、マッチング磁界または欠陥の半径を大きくしたときに有効ピンニング効率は理論値と比較して大きくなった。これは欠陥同士の重なりを考慮しておらず、面積の変化量を余分に計算してしまったことが原因と考えられる。また、欠陥の半径が極端に小さいときに有効ピンニング効率は理論値と比較して小さくなった。これは、個々の磁束線と欠陥の重なる面積の変化量が減少し、欠陥が有効なピンとして働かなくなったことが原因と考えられる。同様に、コヒーレンス長を小さくしたときも有効ピンニング効率は理論値と比較して小さくなったが、これも個々のピン力が減少したことが原因と考えられる。一方、コヒーレンス長を極端に大きくしたとき、有効ピンニング効率は理論値と比較して小さくなった。これは磁束線内に複数の欠陥が侵入したことで、全体として磁束線と欠陥の重なる面積の変化量が減少したことが原因と考えられる。最後に、バネ定数を小さくしたとき、有効ピンニング効率は理論値と比較して大きくなり、バネ定数を大きくしたとき、有効ピンニング効率は理論値と比較して小さくなった。これは、バネ定数を小さくしたときは、磁束線が弾性相互作用を受けにくくなり欠陥に長く留まったことが原因と考えられ、バネ定数を大きくしたときは、磁束線が弾性相互作用を受けやすくなり欠陥から外れやすくなったことが原因と考えられる。
- シミュレーションによる有効ピンニング効率の測定は、通常の実験ではほとんど扱うことのない領域まで測定することが可能であり、理論では複雑で予測するのが困難な運動の計算も追うことができる。本研究で測定を行った実際の測定条件に近い領域内においては、有効ピンニング効率の測定値と理論値との間に著しい誤差は認められなかった。したがって、その領域内においては、従来の方法を用いて有効ピンニング効率を求め、凝縮エネルギー密度を導出しても問題ないと考えられる。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、多大な御指導、御助言を頂いた松下照男名誉教授に深く感謝致します。また、数々の御助言をはじめ、様々な場面で御協力して頂いた小田部荘司教授、木内勝准教授に深く感謝致します。また、本研究で使用したデータを提供して下さいました東京大学の為ヶ井強准教授に深く感謝致します。最後に、御世話になりました小田部・木内研究室の皆様にも深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296-3297
- [2] Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, H. Yang, H. Wen, Superconductivity Science Technolgy 21 (2008) 112001
- [3] T. Tamegai, Y. Nakajima, Physical Review B 80 (2009) 012510
- [4] T. Tamegai, Y. Nakajima, Physica C 470 (2010) 1103–1105
- [5] H. Yagyuda, *et. al.*, Physica C 471 (2011) 790–793
- [6] C. Reas, B. Fry, processing.org, <http://www.processing.org>, 2012/2/15
- [7] L. Civale, A.D. Marwick, T.K. Worthington, M.A. Kirk, J.R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J.R. Clem, F. Holtsberg, Physical Review Letters 67 (1991) 648–651
- [8] E.S. Otabe, *et. al.*, Advances in Cryogenic Engineering Materials 52 (2006) 805–812
- [9] S. Kawai, *et. al.*, Physica C 469 (2009) 1224–1228
- [10] K. Iida, *et. al.*, Physical Review B 81 (2009) 100507
- [11] Y. Lee, H. Yamasaki, M. Huruse, Journal of the Crystallographic Society of Japan 44 (2009) 12
- [12] T. Matsushita, Physica C 243 (1995) 312–318
- [13] 松下照男, 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)