

学位論文 博士(理学)

反応性固相バインダー法を用いた
混合アニオン鉄系超伝導線材に関する研究

平成 23 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

藤岡 正弥

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	超伝導の基本的な諸性質	3
1.2.1	完全導電性	3
1.2.2	完全反磁性	4
1.2.3	超伝導体の熱力学	4
1.2.4	London 方程式	6
1.2.5	Pippard 方程式	9
1.2.6	Ginzburg-Landau 理論	10
1.2.7	磁束の量子化	14
1.2.8	第一種超伝導体と第二種超伝導体	15
1.2.9	磁束ピンニング	19
1.3	鉄系超伝導物質	21
1.3.1	1111 系	21
1.3.2	122 系	28
1.3.3	111 系	30
1.3.4	11 系	32
1.3.5	21113 系	34
1.3.6	Fe- P_n 局所構造と T_c の関係	36
1.4	超伝導マグネット	38
1.4.1	超伝導マグネットの特徴	38
1.4.2	発生磁場の限界	39
1.4.3	クエンチ現象	40
1.5	超伝導線材の現状	42
1.5.1	金属系超伝導線材	42
1.5.2	Bi 系超伝導線材	43

1.5.3	Y系超伝導線材	45
1.5.4	MgB ₂ 超伝導線材	46
1.5.5	鉄系超伝導線材	47
1.6	研究動機	49
1.7	研究目的	50
1.8	本論文の構成	50
第2章	実験手法及び諸理論	51
2.1	Powder In Tube (PIT) Method	51
2.1.1	<i>In-situ</i> PIT法	51
2.1.2	<i>Ex-situ</i> PIT法	52
2.2	試料作製方法	52
2.2.1	SmFeAsO _{1-x} F _x	52
2.2.2	再焼成サンプル	53
2.2.3	粉末化サンプル	56
2.2.4	再焼結サンプル	56
2.2.5	バインダーサンプル	56
2.2.6	超伝導線材	57
2.2.7	Structure-enveloped-by-metal sample (SEMS)	57
2.3	粉末 X線回折 (XRD)	59
2.3.1	結晶相同定	59
2.3.2	結晶子サイズの解析	62
2.3.3	格子歪みの解析	64
2.4	輸送特性	66
2.4.1	電気抵抗率測定	66
2.4.2	超伝導転移温度の定義	68
2.4.3	輸送臨界電流密度 (Transport J_c)	68
2.5	磁気特性	69
2.5.1	超伝導体積分率	69
2.5.2	臨界電流密度 (Magnetic J_c)	70
2.5.3	Bean model	71
2.5.4	拡張 Bean model	73
2.6	ピン力密度スケーリング則	74
2.7	元素・組成分析	76
2.7.1	電子線マイクロアナライザー	76

第 3 章	SmFeAsO _{1-x} F _x の作製と物性評価およびフッ素の挙動	79
3.1	本章の目的	79
3.2	母相 SmFeAsO の物性	79
3.2.1	フッ素部分置換による超伝導転移	81
3.2.2	酸素欠陥による超伝導転移	83
3.3	実験結果	84
3.3.1	SmFeAsO _{1-x} F _x の XRD 解析	84
3.3.2	SmFeAsO _{1-x} F _x の超伝導特性	88
3.3.3	再焼結による結晶性の変化	90
3.3.4	再焼結による超伝導特性の変化	95
3.3.5	熱処理時のフッ素の挙動	97
3.4	本章のまとめ	103
第 4 章	反応性固相バインダー法の確立	105
4.1	本章の目的	105
4.2	実験結果	105
4.2.1	SmF ₃ 粉末を用いたフッ素置換効果	105
4.2.2	SmF ₃ 粉末と FeAs 粉末を用いたフッ素置換効果	107
4.2.3	SmF ₃ 粉末と 233 粉末を用いたフッ素置換効果	110
4.2.4	SmFeAsO _{1-x} F _x における反応性固相バインダー法の検討	113
4.2.5	反応性固相バインダー法による臨界電流密度の向上	118
4.3	本章のまとめ	120
第 5 章	混合アニオン鉄系超伝導体における <i>Ex-situ</i> PIT 法の適用	121
5.1	本章の目的	121
5.2	<i>In-situ</i> PIT 法を用いた先行研究	121
5.3	実験結果	124
5.3.1	SmFeAsO _{1-x} F _x 超伝導線材の輸送特性	124
5.3.2	SmFeAsO _{1-x} F _x 超伝導コアの結晶状態	126
5.3.3	Transport J_c の磁場依存性	129
5.3.4	臨界電流密度の磁場履歴に対する考察	132
5.3.5	Magnetic J_c の磁場依存性	133
5.3.6	スケーリング則を用いた磁束ピンニング機構の解明	134
5.4	本章のまとめ	136
第 6 章	組成分析からみるソース材の探索	137

6.1	本章の目的	137
6.2	実験結果	138
6.2.1	面分析を用いた熱拡散の解析	138
6.2.2	線分析を用いた熱拡散の解析	144
6.2.3	熱拡散における組成変化	147
6.3	本章のまとめ	151
第7章	結論	153
7.1	まとめ	153
7.2	総括	153
7.3	今後の展望	155
	参考文献	157
付録 A	単位系	167
付録 B	GL 方程式の無次元化	171
付録 C	本論文で用いた記号	173
	謝辞	177

第 1 章

序論

1.1 はじめに

超伝導はすでに応用の時代である [1]. 現在では多くの分野でその技術が取り入れられており, 我々の日常生活に直接的な影響をもたらす日も近い. 今後, この分野における発展が, 科学技術の進歩に大きく貢献する事は間違いない. 超伝導分野に大きな革命をもたらしたのは, 1986 年に発見された銅酸化物を基とする高温超伝導物質である [2]. 1911 年に超伝導が水銀で発見されてから [3], 金属単体や金属化合物 [4] での超伝導体が発見されるていく中, この銅酸化物における超伝導体の発見をきっかけに, 怒涛の勢いで新たな高温超伝導物質が発見された. 超伝導転移温度の最高記録は, わずか数年で液体窒素温度を超えるに至り [5], 1993 年には 133 K という Hg 系銅酸化物 [6] が発見された. その後, 2001 年に金属超伝導体中で最高の転移温度を有する MgB_2 [7] や, 2008 年には磁性元素である鉄を電気伝導面に持つ鉄系超伝導物質 [8] が発見された. 銅酸化物超伝導体の電気伝導面は CuO_2 面一つであるのに対して, 鉄系超伝導物質の電気伝導面は, FeAs, FeP, FeS, FeSe, FeTe などが確認されており, それに伴う様々な鉄系超伝導物質が発見されている [9–12]. ここで超伝導体の発見に伴う臨界温度の推移を Fig. 1.1.1 に示す.

新たな超伝導物質の発見は, 新たな応用開発の可能性を広げる事になる. 2011 年 3 月に日本を襲った地震は原発事故を伴い, クリーンなエネルギーの重要性が各地で取り立てられている. エネルギー問題は, 原発事故が引き金となってさらに深刻さを増す事となったが, 将来必ず通る問題であったと言える. 現在応用可能な代表的クリーンエネルギーとして, 太陽光発電や風力発電が挙げられる. これらは直流送電と相性がよく, 送電線として超伝導線材は最高の役割を果たす. そのため, 超伝導線材の開発は将来必要とされる実用送電線の一端を担う重要な研究である. また電力貯蔵などの超伝導技術もクリーンエネルギーの観点から非常に魅力的であり, 現在の世の中に求められている研究であるといえる.

超伝導線材の性能を決める重要なパラメーターは超伝導転移温度 T_c , 上部臨界磁場

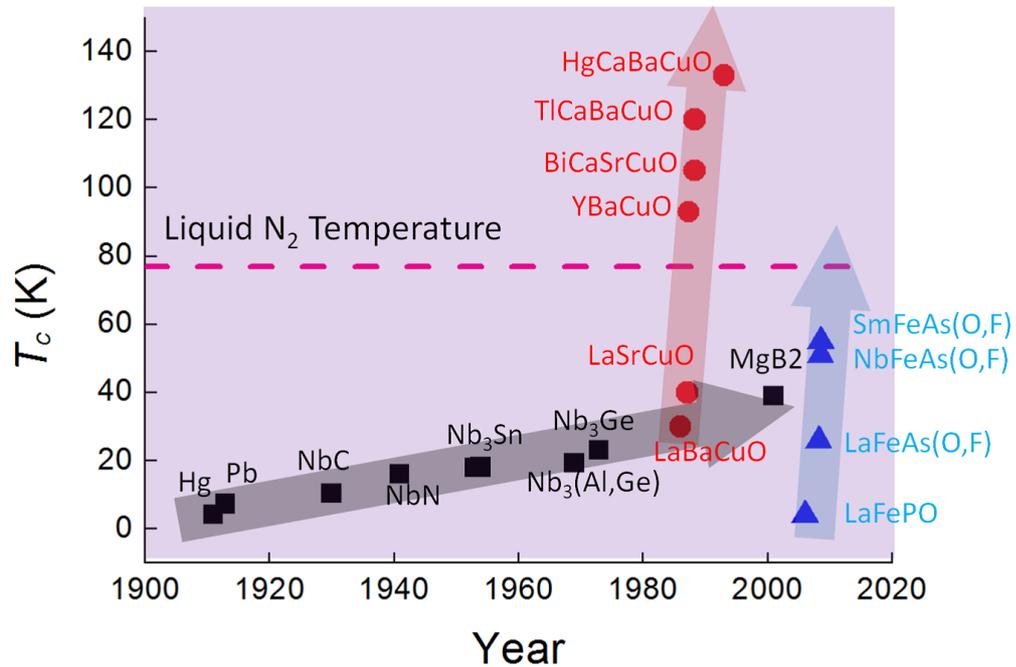


Fig.1.1.1 Yearly change of superconducting transition (T_c).

H_{c2} , 臨界電流密度 J_c の 3 つである。発見から期間が浅いため、鉄系超伝導物質の線材化はまだ開発段階であり、大きな超伝導流を流せる線材はまだ報告されていない。しかし、鉄系超伝導物質は銅酸化物と比較しても高い H_{c2} を有しており、高磁場下でも高特性を維持できる超伝導線材に成り得るポテンシャルを秘めている。実際、この鉄系超伝導線材で相次ぐ J_c 向上の報告が続いている [13–15]。

1.2 超伝導の基本的な諸性質

超伝導体は 1911 年に Kamerlingh Onnes によって発見され、その性質としては、完全導電性と完全反磁性の二つを満たさなければならない。完全導電性は電気抵抗が温度の低下とともに消滅する現象であり、超伝導でリングを作った場合、永久電流が流れる。これは現在超伝導を工学的に応用する場合に最も重要な性質である。また完全反磁性は Meissner 効果とも呼ばれており、超伝導体に外部磁場を印加すると磁場侵入長と呼ばれる距離までしか磁束が侵入できない。単体の金属超伝導体の場合はおよそ 10^{-5} cm 程度であり、侵入が許されるのはほぼ最表面である。本章ではこれらの超伝導体における基本的な諸性質について記述する。

1.2.1 完全導電性

金属の電気抵抗は、格子振動や、不純物あるいは欠陥による周期性の乱れによって伝導電子が散乱されて発生する。抵抗は物質に固有の値である Debye 温度の約 $1/3$ の温度まで直線的に減少するが、この温度より低温ではその減少の仕方が小さくなる。不純物や欠陥が全くない物質を絶対零度まで冷却した場合、理論的には電気抵抗がゼロになるがこれは超伝導状態とは異なる。また、完全に電気抵抗がゼロである事を証明する事は実験的に不可能であるが、超伝導体の電気抵抗を求める方法として、超伝導リングに電流を流し長時間経過した後に電流の減少があるのかを調べる方法が取られる。Gallop はこの方法によって超伝導金属の抵抗率が 10^{-26} Ω/m より小さい事を見出した。

通常の導体内では電流密度 j と電場 E の間に Ohm の法則が成り立つ。

$$j = \sigma E \quad (1.1)$$

電気抵抗がゼロは σ が ∞ である事を意味するので、 j が有限であるためには、超伝導体内部で E がゼロでなければならない。マクスウェル方程式から、

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -c \nabla \times E \quad (1.2)$$

$E = 0$ を代入して、

$$\frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

すなわち完全導電性の物質は電気抵抗がゼロの状態に達すると超伝導体内部の磁束を変化させない事が示される。

1.2.2 完全反磁性

完全導電性から導き出される条件は、導体が完全導体となる時、その内部の磁束を変化させない事なので、磁場中に置かれた導体が完全導体になると導体中の磁束は保持される。一方、Meissner と Ochsenfeld が超伝導体の磁束分布を詳細に調べた結果、磁場中冷却と、ゼロ磁場冷却の両方で超伝導状態に達すると磁束が排除される事がわかった。これは超伝導体が完全導体とは異なる現象である事を示しており、同時に (1.3) 式の解である $B = \text{定数}$ において、超伝導体の場合はその定数がゼロでなければならないという厳しい制限を設ける。

$$B = 0 \quad (1.4)$$

1.2.3 超伝導体の熱力学

超伝導状態は温度 T と外部磁場 H を指定すると一義的に決定できる。まず常伝導状態において、一定温度下で磁場を 0 から H まで増加させた時の Gibbs の自由エネルギー密度 $g(T, H)$ の変化を求める。大多数の超伝導体は常伝導相において常磁性を示すので $B(H) = H$ となり、

$$g^N(T, H) - g^N(T, 0) = -\frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H') dH' = -\frac{1}{4\pi} \int_0^H H' dH' = -\frac{1}{8\pi} H^2 \quad (1.5)$$

一方、超伝導相では (1.4) が成り立つので、

$$g^S(T, H) = g^S(T, 0) \quad (1.6)$$

また臨界磁場 $H = H_c(T)$ では超伝導相と常伝導相の平衡状態になっており、

$$g^S(T, H_c) = g^N(T, H_c) \quad (1.7)$$

(1.5) 式における $H = H_c(T)$ の場合と、(1.6) 式、(1.7) 式から、

$$g^S(T, 0) = g^N(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2(T) \quad (1.8)$$

(1.5) 式はゼロ磁場における超伝導相の自由エネルギーが常伝導相より常に低い事を示している。超伝導状態は (1.5) 式の右辺第二項だけエネルギー的に得する事になりこのエネルギーを凝縮エネルギーと呼ぶ。

また超伝導相と常伝導相のエントロピー密度の差は (1.8) 式を T で微分して負符号をつける事で求まる.

$$-s^S(T) = -s^N(T) + \frac{1}{8\pi} \frac{dH_c^2(T)}{dT}$$

$$s^S(T) - s^N(T) = \frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \quad (1.9)$$

H_c は温度の上昇とともに減少するので, $dH_c/dT < 0$ であり, (1.9) 式の右辺が負となり, 超伝導状態の方がエントロピーが小さい事になる. これは常伝導状態よりも超伝導状態の方がなんらかの秩序立った状態である事を示している. さらに, 超伝導相と常伝導相の定積比熱の差は (1.9) 式を T で偏微分して T を掛ければよい.

$$c_V^S(T) - c_V^N(T) = \frac{T}{4\pi} \frac{d}{dT} \left(H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \right)$$

$$= \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)^2 + H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2} \quad (1.10)$$

ここで $T = T_c$ の時に $H_c(T_c) = 0$ であり, $H_c(T_c)$ の温度微分は次式であらわせる*¹.

$$\frac{dH_c(T_c)}{dT} = -\frac{2H_c(0)}{T_c} \quad (1.12)$$

(1.12) 式を用いて比熱の差を求めると,

$$\Delta c_V = c_V^S(T_c) - c_V^N(T_c) = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c(T_c)}{dT} \right)^2 = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{H_c(0)}{T_c} \right)^2 = \frac{H_c^2(0)}{\pi T_c} \quad (1.13)$$

が得られる. これは比熱が不連続となっている事を表していて, Rutgers の関係式と呼ばれている. (1.13) 式の最右辺は常に正である事から, 超伝導転移点において, 超伝導状態の方が高い定積比熱を示す. これは実験事実とも一致している.

*¹ 経験的に臨界磁場は次式であらわせる事がわかっている.

$$H_c(T) = H_c(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\} \quad (1.11)$$

この経験則を臨界磁場のパラボリック則と呼び, これを T で微分して $T = T_c$ とすると (1.12) 式を得る.

1.2.4 London 方程式

超伝導現象を説明するための一つのモデルとして、超伝導体には常伝導電子と、超伝導電子の 2 種類の電子が存在しているとする 2 流体モデルがある。このモデルでは全電流密度 \mathbf{j} が電荷 e^* 、質量 m^* の超伝導電子による超伝導電流成分 \mathbf{j}_S と、電荷 e 、質量 m の常伝導電子による常伝導電流成分 \mathbf{j}_N から成ると考える。すなわち、

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_S + \mathbf{j}_N$$

である。また、超伝導電子の数密度を n_s とし、平均速度 v_S で運動しているとする、

$$\mathbf{j}_S = n_s e^* \mathbf{v}_S \quad (1.14)$$

超伝導電子には抵抗が存在しないので感じる電場によってそのまま加速されると仮定するとニュートンの運動方程式から、

$$m^* \frac{d\mathbf{v}_S}{dt} = e^* \mathbf{E} \quad (1.15)$$

が得られる。さらに (1.14) 式と、(1.15) 式から、

$$\frac{\partial \mathbf{j}_S}{\partial t} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \mathbf{E} \quad (1.16)$$

が導け、(1.16) 式は London の第 1 方程式と呼ばれており、超伝導電流密度と電場の関係を表している。 \mathbf{j}_S が定常電流の時、左辺がゼロとなって超伝導体内部に定常電場が存在しないと条件を満たす。(1.16) 式の両辺に $\nabla \times$ を作用させて、(1.17) 式の Maxwell 方程式を用いると、

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times \mathbf{j}_S + \frac{n_s e^{*2}}{c_0 m^*} \mathbf{B} \right) = 0 \quad (1.18)$$

この (1.18) 式を時間で積分すると次の方程式を得る。

$$\nabla \times \mathbf{j}_S + \frac{n_s e^{*2}}{c_0 m^*} \mathbf{B} = \mathbf{C} \quad (1.19)$$

(1.19) 式の右辺は時間に依存しない定数ベクトルであり、これをゼロベクトルに取った特別な場合が Meissner 効果と対応していると考えて、

$$\nabla \times \mathbf{j}_S + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \mathbf{B} = 0 \quad (1.20)$$

London の第 2 方程式を得る. この式から Meissner 効果を導く事ができる. そのための準備として Maxwell 方程式

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0} \mathbf{j} \quad (1.21)$$

において, 両辺に $\nabla \times$ を作用させて, 電場の時間微分項をゼロとすると,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c_0} \nabla \times \mathbf{j}_S \quad (1.22)$$

(1.20) 式と, (1.22) 式を組み合わせると, 次式が得られる*2.

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi n_S e^{*2}}{m^* c_0^2} \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (1.23)$$

λ_L は London の磁場侵入深さで次のように定義される.

$$\lambda_L = \left(\frac{m^* c_0^2}{4\pi n_S e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

ここで超伝導体が $x > 0$ の空間に対して半無限に占められている問題を考えると, 表面に対して並行な磁場は ($x > 0$) において, 次式のように減衰する.

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}(0) \exp^{-x/\lambda_L} \quad (1.25)$$

この (1.25) 式から, 超伝導体中では表面から λ_L 程度しか磁束が侵入できない事が示されており, Meissner 効果を説明している. (1.24) 式によれば, n_S を金属の伝導電子程度の密度 ($\sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$) に取ると, λ_L は 10^{-5}cm 程度であり, 実験値と同程度の値を示す.

またここで電磁ポテンシャルについて簡単にふれる. $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ をベクトルポテンシャル, $\phi_0(\mathbf{r}, t)$ をスカラーポテンシャルとした時, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, $\phi_0(\mathbf{r}, t)$ を電磁ポテンシャルとよぶ. 電磁ポテンシャルは (1.26) 式と (1.27) 式を満たす.

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.26)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \phi_0(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1.27)$$

*2 任意のベクトル関数 $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ に関して以下のベクトル解析の公式が成り立つ.

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{g}(\mathbf{r}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r})) - \nabla^2 \mathbf{g}(\mathbf{r})$$

これは磁場と電場が電磁ポテンシャルで書ける事を示している。また以下に示すゲージ変換を用いて電磁ポテンシャルを選びなおしても、磁場と電場は不変である。 χ は時空点 (\mathbf{r}, t) の任意の連続関数である。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla\chi(\mathbf{r}, t) \quad (1.28)$$

$$\phi_0(\mathbf{r}, t) \rightarrow \phi'_0(\mathbf{r}, t) = \phi_0(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_0} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) \quad (1.29)$$

(1.20) 式はベクトルポテンシャルを用いて記述する事ができる。(1.26) 式を (1.20) 式に代入すると、

$$\nabla \times \mathbf{j}_S + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \left(\mathbf{j}_S + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \mathbf{A} \right) = 0 \quad (1.30)$$

(1.30) 式の () 内は $\phi(\mathbf{r})$ を任意のスカラー関数として次式であらわせる*3。

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \nabla\phi(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

ここで (1.28) 式において以下であらわされるように χ を選ぶ。

$$\chi = -\frac{m^* c_0}{n_S e^{*2}} \phi(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

$$\mathbf{j}_S + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \left(\mathbf{A}' + \frac{m^* c_0}{n_S e^{*2}} \nabla\phi \right) = \mathbf{j}_S + \frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \mathbf{A}' + \nabla\phi = \nabla\phi \quad (1.33)$$

\mathbf{A}' を改めて \mathbf{A} とする。

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{n_S e^{*2}}{m^* c_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{c_0}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

(1.34) 式は (1.20) 式をベクトルポテンシャルを用いて表現したものであり、ベクトルポテンシャルが点 (\mathbf{r}) における超伝導電流という物理観測が可能な量と直接関係付けられている。

*3 任意のスカラー関数 $f(\mathbf{r})$ に関して以下の恒等式が成り立つ。

$$\nabla \times (\nabla f(\mathbf{r})) = 0$$

1.2.5 Pippard 方程式

London 磁場侵入長 λ_L は物質固有の量である超伝導電子の数密度 n_S のみに依存しており、超伝導体中の不純物濃度を増加させると、 λ_L には大きな変化が生じる。しかし、同じ n_S に依存性を持つ熱力学的性質はほとんど変化せず、London 理論ではこの実験事実を説明する事ができない。Pippard はこの問題をコヒーレンス長さ ξ_0 を導入する事で解決した。 ξ_0 の内部に存在する超伝導電子の運動の間には強い相関があるとし、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ が λ_L の領域で変化しており、 λ_L に対して ξ_0 が小さすぎない場合は位置 \mathbf{r} にある伝導電子が ξ_0 内の別のベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}')$ を感じていると仮定する。 $\mathbf{A}(\mathbf{r}')$ が点 \mathbf{r} における超伝導電流 $\mathbf{j}_S(\mathbf{r})$ に与える寄与は、相対距離 $\rho_r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ のみに依存し、指数関数の形で書けると考えると、超伝導電流は次式であらわせる。

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = C \int \frac{\rho_r (\rho_r \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}'))}{\rho_r^4} \exp\left(-\frac{\rho_r}{\xi_0}\right) d\mathbf{r}' \quad (1.35)$$

$$\rho_r = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

この計算から、

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = C \frac{4\pi\xi_0}{3} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

(1.34) 式と (1.36) 式を比較すると、

$$C = -\frac{3c_0}{16\pi^2\xi_0\lambda_L^2} = -\frac{3n_S e^{*2}}{4\pi\xi_0 c_0 m^*} \quad (1.37)$$

(1.37) 式を (1.35) 式に代入して、

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{3c_0}{16\pi^2\xi_0\lambda_L^2} \int \frac{\rho_r (\rho_r \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}'))}{\rho_r^4} \exp\left(-\frac{\rho_r}{\xi_0}\right) d\mathbf{r}' \quad (1.38)$$

$$\rho_r = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

(1.38) 式を Pippard 方程式と呼ぶ。この式では、ある点における超伝導電流密度がその点から ξ_0 の領域で存在するベクトルポテンシャルに影響を受ける。不純物濃度が高い時伝導電子の平均自由行程 l は短くなるので、コヒーレンス長さも短くなる。この寄与を $\exp(-\rho/l)$ で書けると仮定すると、

$$\exp\left(-\frac{\rho_r}{\xi_0}\right) \exp\left(-\frac{\rho_r}{l}\right) = \exp\left\{-\left(\frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}\right)\rho_r\right\} = \exp\left(-\frac{\rho_r}{\xi}\right) \quad (1.39)$$

Pippard 方程式は次式のように変形される.

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{3c_0}{16\pi^2\xi_0\lambda_L^2} \int \frac{\boldsymbol{\rho}_r(\boldsymbol{\rho}_r \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}'))}{\rho_r^4} \exp\left(-\frac{\rho_r}{\xi_0}\right) d\mathbf{r}' \quad (1.40)$$

(1.36) 式と同様に計算して,

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{c_0}{4\pi} \left\{ \frac{1}{\lambda_L^2} \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right) \right\} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{c_0}{4\pi\lambda^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (1.41)$$

(1.41) 式から不純物がある場合の侵入深さが次式であらわせる.

$$\lambda = \lambda_L \sqrt{1 + \frac{\xi_0}{l}} \quad (1.42)$$

London の侵入長では不純物の濃度に無関係であったが, Pippard がコヒーレンス長を導入した事で, 超伝導体の磁場侵入深さが不純物の効果によって大きくなる事を説明できる.

1.2.6 Ginzburg-Landau 理論

London 理論によって Meissner 効果を説明する事はできるが, 第二種超伝導体や中間状態にある第一種超伝導体などを取り扱うには Ginzburg-Landau 理論が有効である. この理論ではオーダーパラメータ Ψ を導入して, オーダーパラメータの 2 乗 $|\Psi|^2$ が超伝導電子の密度を与え, 超伝導転移点付近では $|\Psi|^2$ が小さくなる. この時 $f^S(\Psi, T)$ を超伝導状態の Helmholtz 自由エネルギー密度として, $|\Psi|^2$ のべき乗で展開できると仮定し, $|\Psi|^4$ の項までを残す. さらに, 磁場が存在するために生じる運動エネルギーの期待値と磁気エネルギー密度が加わって次式を得る.

$$f^S = f^N + \alpha(T)|\Psi|^2 + \beta(T)|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{1}{8\pi} |\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.43)$$

磁場がない時に (1.43) 式は次式のように書ける.

$$f^S = f^N + \alpha(T)|\Psi|^2 + \beta(T)|\Psi|^4 \quad (1.44)$$

$f^S(T) - f^N(T) = f(T)$ とすると, f の極小値を得る方程式は次式となり,

$$\frac{\partial f}{\partial |\Psi|^2} = 0 = \alpha(T) + 2\beta(T)|\Psi|^2 \quad (1.45)$$

これを満たす $|\Psi|^2$ を $|\Psi_0|^2$ とする.

$$|\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha(T)}{2\beta(T)} \quad (1.46)$$

$$f(T) = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)} = -\frac{1}{8\pi} H_c^2(T) \quad (1.47)$$

(1.47) 式では磁場が存在しない時, Helmholtz の自由エネルギー密度は Gibbs の自由エネルギー密度に一致する事を用いて, (1.8) 式を利用した. これによって α , β と H_{c2} の関係が得られる. また (1.43) 式を超伝導体の体積 V にわたって積分すると全自由エネルギー F_S が求められる

$$\begin{aligned} F^S &= \int_V f^S d\mathbf{r} \\ &= \int_V \left\{ f^N + \alpha(T)|\Psi|^2 + \beta(T)|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 \right\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.48)$$

(1.48) 式において, Ψ , Ψ^* , \mathbf{A} を下記で示すように変分して, 自由エネルギーの変化を $\delta\Psi$, $\delta\Psi^*$, $\delta\mathbf{A}$ の一次まで求める.

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &\rightarrow \Psi(\mathbf{r}) + \delta\Psi(\mathbf{r}) \\ \Psi^*(\mathbf{r}) &\rightarrow \Psi^*(\mathbf{r}) + \delta\Psi^*(\mathbf{r}) \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}) &\rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{A}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

これによって得られる自由エネルギーの変分は次式で表される.

$$\begin{aligned} \delta F^S &= \int_V \left[\alpha\Psi^* + 2\beta\Psi^*|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*} \left(i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0} \mathbf{A} \right)^2 \Psi^* \right] \delta\Psi d(\mathbf{r}) \\ &+ \int_V \delta\Psi^* \left[\alpha\Psi + 2\beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \right] d(\mathbf{r}) \\ &+ \int_V \left[\frac{i\hbar e^*}{2m^* c_0} \{ \Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi^*)\Psi \} + \frac{e^{*2}}{m^* c_0^2} |\Psi|^2 \mathbf{A} + \frac{1}{4\pi} \nabla \times \mathbf{B} \right] \delta\mathbf{A} d(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.49)$$

ここで δF^S が恒等的にゼロとなるためには各 [] 内がゼロであれば良い. すなわち以下の式を得る. この (1.50) ~ (1.52) の非線形微分方程式を Ginzburg-Landau (GL) 方程式と呼んでいる.

$$\alpha\Psi^* + 2\beta\Psi^*|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*} \left(i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0}\mathbf{A} \right)^2 \Psi^* = 0 \quad (1.50)$$

$$\alpha\Psi + 2\beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0}\mathbf{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.51)$$

$$\frac{i\hbar e^*}{2m^*c_0} \{ \Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi^*)\Psi \} + \frac{e^{*2}}{m^*c_0^2} |\Psi|^2 \mathbf{A} + \frac{1}{4\pi} \nabla \times \mathbf{B} = 0 \quad (1.52)$$

(1.52) 式を変形する事で超伝導電流密度に対する方程式を得る.

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{4\pi} \nabla \times \mathbf{B} &= \mathbf{j}_S(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar e^*}{i2m^*} \{ \Psi^*(\mathbf{r})(\nabla\Psi(\mathbf{r})) - (\nabla\Psi^*(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) \} - \frac{e^{*2}}{m^*c_0} |\Psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.53)$$

(1.53) 式において, 弱い磁場がかかっているとすると, オーダーパラメーターの空間変化は小さいとみなされて第 1 項を無視し, 第 2 項に関しては (1.46) 式の解を代入すると,

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{e^{*2}}{m^*c_0} |\Psi_0(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\alpha(T)e^{*2}}{2\beta(T)m^*c} \quad (1.54)$$

(1.41) 式とここで得られた (1.54) 式を比較して,

$$-\frac{c_0}{4\pi\lambda^2} = \frac{\alpha(T)e^{*2}}{2\beta(T)m^*c_0} \quad (1.55)$$

さらに, (1.47) 式と (1.55) 式を連立する事によって係数 α, β を観測量として表す事ができる.

$$\alpha = -\frac{(H_c\lambda e^*)^2}{m^*c_0^2} \quad (1.56)$$

$$\beta = \frac{2\pi H_c^2 \lambda^4 e^{*4}}{m^{*2}c_0^4} \quad (1.57)$$

また, (1.54) 式について, 両辺に $\nabla \times$ を作用させて, ベクトルポテンシャルを磁束 B に変換させた方程式から, London 理論と同様の操作を行い, Meissner 効果を導く事ができる. ここで得られる侵入深さは次式で表される.

$$\lambda = \left(\frac{m^*c_0^2}{4\pi e^{*2} |\Psi_0|^2} \right)^{1/2} \quad (1.58)$$

(1.11) 式のパラボリック則から H_c は T_c 近傍で $(T_c - T)$ に比例している. $T = T_c$ では超伝導相と常伝導相の境界であるので, $|\Psi_0|^2$ は $T = T_c$ でゼロにならなければならない,

(1.46) 式から $\alpha(T)$ も $T = T_c$ でゼロである. Landau モデル^{*4}を採用すると, $\alpha(T)$ も $(T_c - T)$ に比例し, (1.47) 式から β は温度に依存しない. (1.46) 式から $|\Psi_0|^2$ も T_c 近傍で $(T_c - T)$ に比例する事がわかる. これから, (1.58) 式において, λ が $(T_c - T)^{-1/2}$ に比例する.

(1.58) 式は (1.59) 式を考慮する事で, 次式のように書きなおす事ができる.

$$\lambda = \sqrt{\frac{\beta m^* c^2}{2\pi \alpha_0 e^{*2}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}} \quad (1.60)$$

次にゼロ磁場において, Ψ が x 軸方向のみに変化している場合を考える. この時ベクトルポテンシャル A をゼロに選ぶ. オーダーパラメータを次式で示すように規格化して, (1.51) 式を簡単にする. これによって, オーダーパラメータがコヒーレンス長さ程度に空間変化している事を示す.

$$\psi' = \frac{\Psi}{|\Psi_0|} \quad (1.61)$$

$$\xi^2 \frac{d^2 \psi'}{dx^2} + \psi' - |\psi'|^2 \psi' = 0 \quad (1.62)$$

コヒーレンス長 ξ は, (1.56) 式を用いて次式のように表す事もできる.

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* \alpha_0}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} = \frac{\hbar c_0}{\sqrt{2} H_c \lambda e^*} \quad (1.63)$$

ψ' を実関数に選び, Ψ が $|\Psi_0|$ からわずかに変化した場合を考える. $\psi' = 1 - f$ ($f \ll 1$) とおく, (1.62) 式に代入すると

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - 2f = 0 \quad (1.64)$$

$$f \sim \exp\left(-\frac{\sqrt{2}|x|}{\xi}\right) \quad (1.65)$$

これは, オーダーパラメータがコヒーレンス長さ程度の長さで空間的に変化する事を示している.

^{*4} $\alpha(T)$ の関数形として, $\alpha(T)$ を T_c のまわりに Taylor 展開して $(T - T_c)$ の一次までをとった項で近似し, 他の展開係数の温度依存性を無視したモデル. すなわち

$$\alpha(T) \sim \alpha'(T_c)(T - T_c) = \alpha'(T_c)T_c \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) = -\alpha_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (1.59)$$

1.2.7 磁束の量子化

超伝導体内部では磁束は量子化されるために連続した値をとらない。ここではこの磁束の量子化について説明する。まず、十分低磁場にある超伝導体について考え、磁束が超伝導体内部で局在して存在していたとする。その局在した磁束線の周りで閉曲線 C を考える。また C 上には磁束密度は存在しないものとする。ここでオーダーパラメータは、位相を ϕ とすると、次式のように表せる。

$$\Psi = |\Psi| \exp(i\phi) \quad (1.66)$$

(1.53) 式に代入すると、

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = \frac{\hbar e^*}{m^*} |\Psi|^2 \nabla \phi - \frac{e^{*2}}{m^* c_0} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (1.67)$$

となり、右辺第 1 項はオーダーパラメータの位相の勾配による電流であり、 C 上では磁束密度がゼロであることから \mathbf{j}_S もゼロとなる。すなわち、

$$\mathbf{A} = \frac{\hbar c_0}{e^*} \nabla \phi \quad (1.68)$$

ここで \mathbf{A} を C 上で積分すると、Stokes の定理より、閉曲線 C を淵として任意の曲面 S に関する面積分となる。さらに磁束線とベクトルポテンシャルの関係から、

$$\oint_C \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{l} = \int_S \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \Phi \quad (1.69)$$

(1.68) 式の C 上での線積分から左辺は曲面 S を貫く全磁束 Φ を与える。一方、右辺は閉回路を一周して元に戻ると、オーダーパラメータが 1 価であるという数学的要請から、 $\Delta\phi$ が 2π の整数倍になる。

$$\frac{\hbar c_0}{e^*} \oint_C \nabla \phi \cdot d\mathbf{l} = \frac{\hbar c_0}{e^*} 2\pi n = n \frac{\hbar c_0}{e^*} \equiv n\Phi_0 \quad (1.70)$$

よって、(1.69) と (1.70) から

$$\Phi = n\Phi_0 \quad (1.71)$$

ここで Φ_0 は磁束量子と呼ばれており、局在して存在してる全磁束が磁束量子の整数和であらわす事ができる。また磁束量子の値は MKSA 単位系で $\Phi_0 = 2.0678336 \times 10^{-15}$ Wb, また、 $\Phi_0 = 2.0678336 \times 10^{-7}$ Mx である。

1.2.8 第一種超伝導体と第二種超伝導体

超伝導体は 2 種類に分ける事ができる。第一種超伝導体と第二種超伝導体である。第一種超伝導体は超伝導内部に磁束の侵入を許さないが、第二種超伝導体は内部に磁束を侵入させた方が安定となる。ここでは超伝導体がこれらの 2 種類に分かれる、要因について説明する。まず、(1.60) 式と (1.63) 式から磁場侵入深さ λ とコヒーレンス長さ ξ の比から、Ginzburg-Landau パラメータ (GL パラメータ) と呼ばれる温度に依存しない物質固有の値を定義する。この GL パラメータ κ は、(1.57) 式や、(1.70) 式を用いて、測定可能な量であらわす事ができる。結論から書くと、下記の通り物質特有の値である GL パラメータの値によって第一種超伝導体となるか、第二種超伝導体となるかが決定される。この事は常伝導領域と超伝導領域の界面における表面エネルギーが正の値をとるか、負の値をとるかに対応している。

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \sqrt{\frac{\beta c_0^2 m^{*2}}{\pi \hbar^2 e^{*2}}} = \frac{m^* c_0}{\hbar e^*} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} = \frac{e^*}{\hbar c_0} \sqrt{2} H_c \lambda^2 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \sqrt{2} H_c \lambda^2 \quad (1.72)$$

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{第一種超伝導体} \quad (1.73)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.74)$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{第二種超伝導体} \quad (1.75)$$

超伝導領域では (1.8) 式における凝縮エネルギー分の自由エネルギーが減少する一方で、磁場のエネルギー分の増加があり、両者はともに $(1/8\pi)H_c^2$ のエネルギーを持つ。そのために超伝導体の十分内部では打ち消しあって、隣接する常伝導領域と同じ自由エネルギー密度を持つ ($g^N = g^S$)。しかし、境界の近傍では磁場侵入長 λ とコヒーレンス長さ ξ の大きさが異なるために、打ち消しあわずに自由エネルギーが残る。Fig. 1.2.1 にその模式図を示した。表面エネルギーとは、この境界近傍に残った自由エネルギーであり、 σ_{NS} と記述

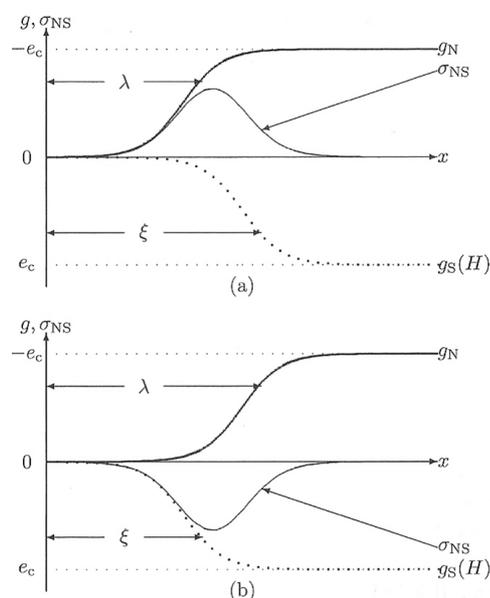


Fig.1.2.1 Surface energy. (a) $\lambda < \xi$, (b) $\lambda > \xi$. [16]

する。定性的には、 $\lambda < \xi$ の時、正の寄与である磁気エネルギーが負の寄与を与える凝縮エネルギーよりも長い領域を占めるので、境界近傍では正の表面エネルギーが存在する。これは、界面が存在する事でエネルギーが必要となる事を意味するので、第一種超伝導体となる。一方、 $\lambda > \xi$ の時、負の寄与を与える凝縮エネルギーが正の寄与である磁気エネルギーよりも長い領域を占めるので、境界近傍では負の表面エネルギーが存在する。この状態は常伝導状態を超伝導内に取り入れた方がより安定となるので、第二種超伝導体となる。

ここでより定量的な議論を進めるために、 $x < 0$ の領域に常伝導相、 $x > 0$ の領域に超伝導相が境界 $x = 0$ を隔てて半無限に満たされている状態を考える。Helmholtz の自由エネルギー密度と Gibbs の自由エネルギー密度の関係は次式であらわせる。

$$g = f - \frac{1}{4\pi}BH \quad (1.76)$$

$x \rightarrow \infty$ において超伝導領域では $B = 0$ となる。また $x \rightarrow \pm\infty$ において、熱平衡の状態が保たれており、この時の Gibbs の自由エネルギーは $g^N = g^S$ となっていることから、

$$f^S(0) = g^S = g^N \quad (1.77)$$

ここで表面エネルギーは、超伝導領域における Gibbs 自由エネルギーから $\rightarrow \pm\infty$ における平衡状態の Gibbs 自由エネルギーとの差である。

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{\infty} (g^S(H) - g^N) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f^S(H) - \frac{1}{4\pi}BH_c - f^S(0) \right) dx \quad (1.78)$$

(1.78) 式の $f^S(H)$ に (1.43) 式を代入する。また磁場が z 軸方向と並行であるとする、 x 方向への 1 次元問題となるので (1.43) 式のベクトルポテンシャルは y 成分のみが残る。

$$\begin{aligned} \sigma_{NS} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ f^N + \alpha|\Psi(x)|^2 + \beta|\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0}\mathbf{A}(x) \right) \Psi(x) \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8\pi}B^2 - \frac{1}{4\pi}BH_c - f^S(0) \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \alpha|\Psi(x)|^2 + \beta|\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\frac{d}{dx}e_x - \frac{e^*}{c_0}A(x)e_y \right) \Psi(x) \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8\pi}(B(x) - H_c(x))^2 \right\} dx \end{aligned} \quad (1.79)$$

ここで、(1.43) 式の一部を次式のように変換する。

$$\begin{aligned} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c_0}\mathbf{A}\right)^2 \Psi &= \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\mathbf{e}_x - \frac{e^*}{c_0}A\mathbf{e}_y\right) \cdot \left(-i\hbar\frac{d\Psi}{dx}\mathbf{e}_x - \frac{e^*}{c_0}A\Psi\mathbf{e}_y\right) \\ &= -\hbar^2\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{e^{*2}}{c_0^2}A^2\Psi \end{aligned}$$

上の式を用いて (1.51) 式を表すと、次式が得られる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \alpha\Psi(x) + 2\beta\Psi(x)|\Psi(x)|^2 + \frac{e^{*2}}{2m^*c_0^2}A^2(x)\Psi(x) = 0 \quad (1.80)$$

この (1.80) 式に Ψ^* を乗じて $-\infty < x < \infty$ で定積分を行う。

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \left(\alpha|\Psi(x)|^2 + 2\beta|\Psi(x)|^4 - \frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}\Psi(x)^* + \frac{e^{*2}}{2m^*c_0^2}A^2(x)|\Psi(x)|^2 \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \alpha|\Psi(x)|^2 + 2\beta|\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\mathbf{e}_x - \frac{e^*}{c_0}A(x)\mathbf{e}_y \right) \Psi(x) \right|^2 \right\} dx = 0 \end{aligned} \quad (1.81)$$

(1.81) 式と (1.79) 式から

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\beta|\Psi(x)|^4 + \frac{1}{8\pi}(B(x) - H_c)^2 \right\} dx \quad (1.82)$$

(1.82) 式を無次元化する*5。

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\beta|\Psi_0(x)|^4|\psi'(x')|^4 + \frac{1}{8\pi}(\sqrt{2}H_c B'(x') - H_c)^2 \right\} \lambda dx' \quad (1.83)$$

$$= 2\lambda\frac{H_c^2}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\frac{|\psi'(x')|^4}{2} + \left(B'(x') - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \right\} dx' \quad (1.84)$$

(1.84) 式の被積分関数が恒等的にゼロになるところで表面エネルギーがゼロとなるので、この時の κ の値が第一種と第二種超伝導体を分ける事になる。

$$-\frac{|\psi'(x')|^4}{2} + \left(B'(x') - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0 \quad (1.85)$$

$x \rightarrow \infty$ において $B' = 0$ であるので (1.86) 式の B' の解としては

*5 GL 方程式の無次元化に関しては付録 B を参照

$$B'(x') = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - |\psi'(x')|^2) \quad (1.86)$$

すなわち磁束密度とオーダーパラメータがこの関係にある時、表面エネルギーがゼロとなる。この (1.86) 式を x' で 1 階微分, 2 階微分した方程式を次式で示す。

$$\frac{dB'}{dx'} = -\sqrt{2}|\psi'| \frac{d|\psi'|}{dx'} \quad (1.87)$$

$$\frac{d^2 B'}{dx'^2} = -\sqrt{2} \left\{ \left(\frac{d|\psi'|}{dx'} \right)^2 + |\psi'| \frac{d^2 |\psi'|}{dx'^2} \right\} \quad (1.88)$$

ここで無次元化された GL 方程式にさらにゲージ変換を施して、位相の自由度を消去する事で、(1.89) 式と (1.90) 式を得る。これらの方程式は表面エネルギーを計算する時の基本方程式となる。

$$-\frac{1}{\kappa^2} \nabla'^2 |\psi'(\mathbf{r}')| + \frac{1}{|\psi'(\mathbf{r}')|^3} |\nabla' \times \mathbf{B}'(\mathbf{r}')|^2 = |\psi'(\mathbf{r}')| - |\psi'(\mathbf{r}')|^3 \quad (1.89)$$

$$|\psi'(\mathbf{r}')|^2 \mathbf{B}'(\mathbf{r}') = \frac{2}{|\psi'(\mathbf{r}')|} (\nabla' |\psi'(\mathbf{r}')|) \times \nabla' \times \mathbf{B}'(\mathbf{r}') - \nabla' \times \nabla' \times \mathbf{B}'(\mathbf{r}') \quad (1.90)$$

現在考えている系では、磁場が z 方向と平行に印加されており、 $x < 0$ で常伝導相、 $x > 0$ で超伝導相が半無限に満たされているので、磁束密度とベクトルポテンシャルは次のように書ける。

$$\mathbf{B}'(\mathbf{r}') = 0\mathbf{e}_x + 0\mathbf{e}_y + B'(x')\mathbf{e}_z \quad (1.91)$$

$$\mathbf{A}'_0(\mathbf{r}') = 0\mathbf{e}_x + A'_0(x')\mathbf{e}_y + 0\mathbf{e}_z \quad (1.92)$$

$$B'(x') = \frac{dA'_0(x')}{dx'} \quad (1.93)$$

無次元化し、ゲージ変換から位相自由度を消去した GL 方程式に (1.91) 式 ~ (1.93) 式を適用して、

$$\nabla' \times \mathbf{B}'(\mathbf{r}') = 0\mathbf{e}_x - \frac{dB'(x')}{dx'} \mathbf{e}_y + 0\mathbf{e}_z \quad (1.94)$$

(1.89) 式に (1.94) 式を代入すると

$$-\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 |\psi'(x')|}{dx'^2} + \frac{1}{|\psi'(x')|^3} \left(\frac{dB'(x')}{dx'} \right)^2 = |\psi'(x')| - |\psi'(x')|^3 \quad (1.95)$$

(1.90) 式に (1.91) 式 ~ (1.93) 式を適用して、

$$|\psi'(x')|^2 B'(x') = \frac{dB'(x')}{dx'^2} - \frac{2}{|\psi'(x')|} \frac{d|\psi'(x')|}{dx'} \frac{dB'(x')}{dx'} \quad (1.96)$$

(1.95) 式と (1.96) 式に (1.86) 式 ~ (1.88) 式をそれぞれ代入して整理すると (1.95) 式から次式が得られる.

$$-\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2|\psi'(x')|}{dx'^2} + \frac{2}{|\psi'(x')|} \left(\frac{d|\psi'(x')|}{dx'} \right)^2 = |\psi'(x')| - |\psi'(x)|^3 \quad (1.97)$$

また, (1.96) 式から次式が得られる.

$$-2 \frac{d^2|\psi'(x')|}{dx'^2} + \frac{2}{|\psi'(x')|} \left(\frac{d|\psi'(x')|}{dx'} \right)^2 = |\psi'(x')| - |\psi'(x)|^3 \quad (1.98)$$

(1.97) 式, (1.98) 式を比較する事で, 次式が得られる.

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.99)$$

GL パラメータが $1/\sqrt{2}$ となる時に表面エネルギーがゼロとなる. すなわちこの値が第一種超伝導体となるか第二種超伝導体となるかの境界である. これにより, (1.73) 式 ~ (1.75) 式が導ける. Pippard 方程式からは不純物が混入する事で λ が増加する事を示したが, 実験的にも第一種超伝導体に不純物を添加して, λ が増加し, κ が $1/\sqrt{2}$ より大きくなると, 第二種超伝導体となる事が確認されている.

1.2.9 磁束ピンニング

超伝導体には第一種超伝導体と第二種超伝導体が存在し, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ の時, 第二種超伝導体となる. この時, 超伝導体内に侵入する磁束は量子化し, 量子化した磁束は渦糸と呼ばれる. この渦糸はコヒーレンス長 ξ 程度の細い常伝導の芯で形成され, 電流が流れる事で Lorentz 力を感じ, 運動し抵抗を生む. すなわち, 超伝導状態が破壊される. 第二種超伝導体ではこれに抗じる力が存在し, それがピン止め力である. 渦糸における常伝導相では超伝導状態になる事によって得られる凝縮エネルギー分だけ自由エネルギー状態が高い. たとえば, 超伝導体内で秩序パラメータが小さい部分が存在したとすると, その領域ではもともと凝縮エネルギーが小さく周りの超伝導状態と比較して, エネルギー的に高い状態が形成されている. そのため渦糸による常伝導部分はその領域と重なる事で全体として自由エネルギーを下げるのに効率がよい. このように渦糸が存在しやすい場所をピン止め中心と呼ぶ. 渦糸がピン止め中心からズレようとするのを引き戻す力がかかり, ピン止め中心と個々の渦糸の間に働く力の事を要素的ピン力 (f_p) と呼ぶ. このピン止め中心の密

度を N_p とした時, 巨視的なピン力密度は, F_P を $F_P = N_p f_p$ と考えられるが, このように単純に直接和によりピン力密度を記述する事は難しい. 実際は次式で示すような加算問題を取り扱わなければならない.

$$F_p = \sum_{i=1}^{N_p} f_i(B, T) \quad (1.100)$$

ここで f_i は個々の要素的ピン力であり, これは渦糸が落ち込んだ自由エネルギーの勾配によって得られる. これらのピン止め中心としては, 不純物や常伝導析出物, 結晶粒界, 双晶面, 転移, 格子欠陥なの, 形状的には 0 次元の点状のピン止め中心から 3 次元的な拡がりを持ったピン止め中心まで存在する. このような形状によって, 一つのピン止め中心が 1 本の渦糸としか相互作用しない場合や, ピン止め中心が大きく複数の渦糸との相互作用する場合もあり, 巨視的な測定結果からこれらのピン止め機構を解明する事は簡単ではない.

1.3 鉄系超伝導物質

2006年にLaFePO [17]が磁性原子である鉄を単位格子に含む超伝導体として注目をあびたが、それ以前からLaFe₄P₁₂ [18]やYFe₄P₁₂ [19]、また、U₆Fe [20–23]といった鉄を含む化合物の超伝導体は既に報告されていた。これらの物質と一連の鉄系超伝導体の結晶構造上の違いは鉄の正方格子を含むかどうかである。鉄の正方格子を有する鉄系超伝導体の最高転移温度は55 Kであり、銅酸化物高温超伝導体に次いで高い。そのためこれらの物質群は鉄系高温超伝導体と呼ばれており、現在すでに様々な結晶構造を有する超伝導体が確認されている。

1.3.1 1111系

最も早くに報告された鉄系超伝導体はLaFePOであり、化学式から1111系と呼ばれている。1111系は、 $LnFePnO$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm$), ($Pn=P, As$)と $AeFeAsF$ ($Ae=Ca, Sr$)の2種類で表され、様々な組み合わせが存在する。ここで Ln は希土類元素、 Ae はアルカリ土類金属元素、 Pn はプニクトゲン元素である。Fig. 1.3.1にこの1111系鉄系超伝導体の結晶構造を示す。

$LnFePnO$ では単位格子中に酸素とプニクトゲンの二つのアニオンが存在する。酸素とプニクタイトを含む化合物をオキシプニクタイトと呼び、混合アニオン化合物の一種である。Fig. 1.3.1に示すように、1111系は鉄元素にプニクトゲンで構成される四面体構造($Fe-Pn_4$)を有しており、それが連なって擬2次元的な $Fe-Pn$ 層を形成している。同様にランタノイド元素と酸素で作られる($O-Ln_4$)四面体構造の連なりが $Ln-O$ 層を形成する。この系ではこれらが互いに積層した構造を取っており、このような構造を層状オキシプニクタイトと呼んでいる。

超伝導を示した鉄元素に限らず、遷移金属元素を T_M で表すと $LnT_M PnO$ であらわされる様々な物質で、この層状オキシプニクタイト構造が取られている。これらの物質群はFig. 1.3.2に示したLaFePOにおける状態密度の図からも確認できるように、 $Ln-O$ 層に

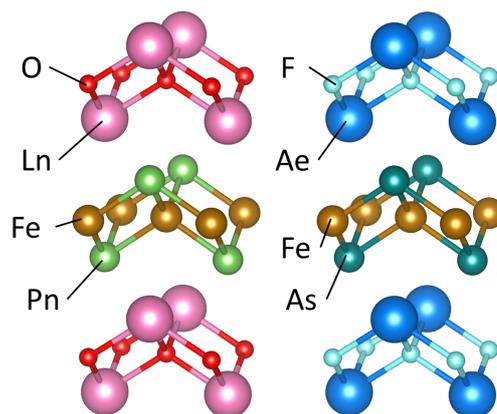


Fig.1.3.1 Crystal structure of the 1111 system $LnFePnO$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm$).

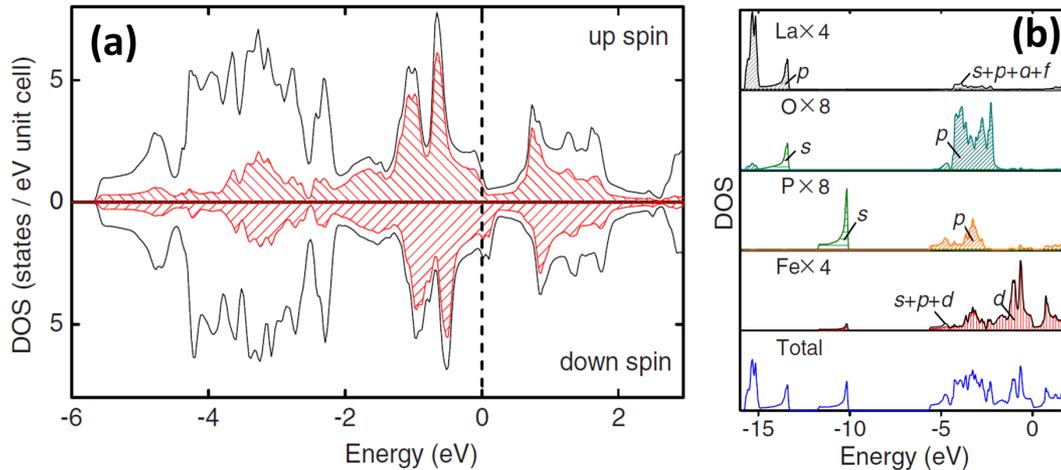


Fig.1.3.2 (a): Densities of states (DOS) in LaFePO calculated with $U-J=0$. The upper section is up-spin DOS, and the bottom is down-spin DOS. The shadowed area show the partial DOS of Fe [25]. (Y. Kamihara *et al.*) (b): Up-spin partial DOSs for each atom (La, O, P and Fe) and total DOS in LaFePO [25].

はほとんど伝導キャリアは存在せず、電気伝導は T_M と Pn の d 電子と p 電子による混成軌道が主に担っている。 [24–29].

$LnFePnO$ において $Pn=P$ である、 $LnFePO$ は Ln サイトに La, Pr, Nd, Sm を採用する事によって、 $T_c \sim 4$ K 程度の超伝導転移が確認されている [30,31]. 一方、同じ希土類でも $Ln = Ce$ では超伝導転移は起こらない [32]. Fig. 1.3.3 にこれらの電気抵抗率の温度変化を示す。 $LnFePO$ に関してはドーピングしない状態でも T_c が 2~6 K だけばらつきがあり、酸素欠陥のない $LnFePO$ を作製するのが困難なため、化学量論における $LnFePO$ が超伝導を示すかどうかは現在も未解決のままである [33,34].

$Pn = As$ の $LnFeAsO$ は $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ のいずれも超伝導を示さないが以下の 5 種類の方法で超伝導が発現する。

1. O サイトへ価電子数の多い F 元素を部分置換 [8]
2. 酸素欠陥を結晶中に導入する事による電子ドーピング [35–39]
3. Fe サイトへ d 電子数の多い Co または Ni を部分置換 [40,41]
4. As サイトへ P 元素を部分置換 [42]
5. 物理的圧力の印加 [43]

これらを用いる事で $LnFeAsO$ の超伝導化が確認できる。ただし、3. や 4. のように Fe-As 伝導層に元素ドーピングをするよりも、 Ln -O キャリアブロック層に元素ドーピングした方が大きな T_c が確認されている。元素置換によって生じるひずみや非周期性を伝導層である Fe-As 層へ導入する事は高い T_c を得る上で不適切である事が示唆される。ま

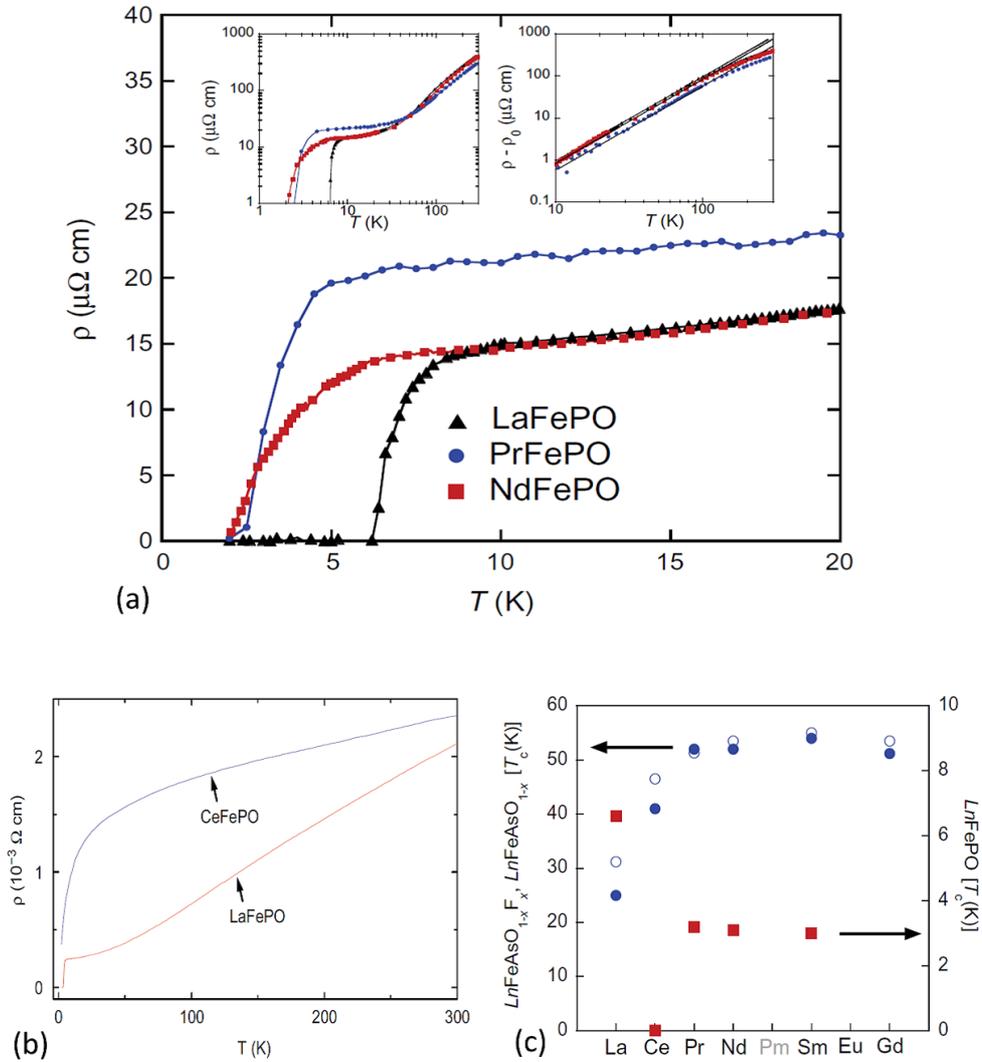


Fig.1.3.3 (a): Electrical resistivity ρ versus temperature T measured in the ab -plane for single crystal of LaFePO, PrFePO and NdFePO. Left insert: log-log plot of ρ versus T . Right insert: log-log plot of $\rho - \rho_0$ versus T . The solid lines are fitted to the data, which demonstrate the T^2 behavior for 10-100 K [31]. (R. E. Baumbach *et al.*) (b): ρ versus T for CeFePO and LaFePO [32]. (Y. Kamihara *et al.*) (c): A comparison of the evolution of the superconducting transition temperature T_c versus lanthanide Ln for the series $LnFePO$ (solid squares), the optimally fluorine doped compounds $LnFeAsO_{1-x}F_x$ (solid circle), and the oxygen deficient compounds $LnFeAsO_{1-\delta}$ (open circles) [31].

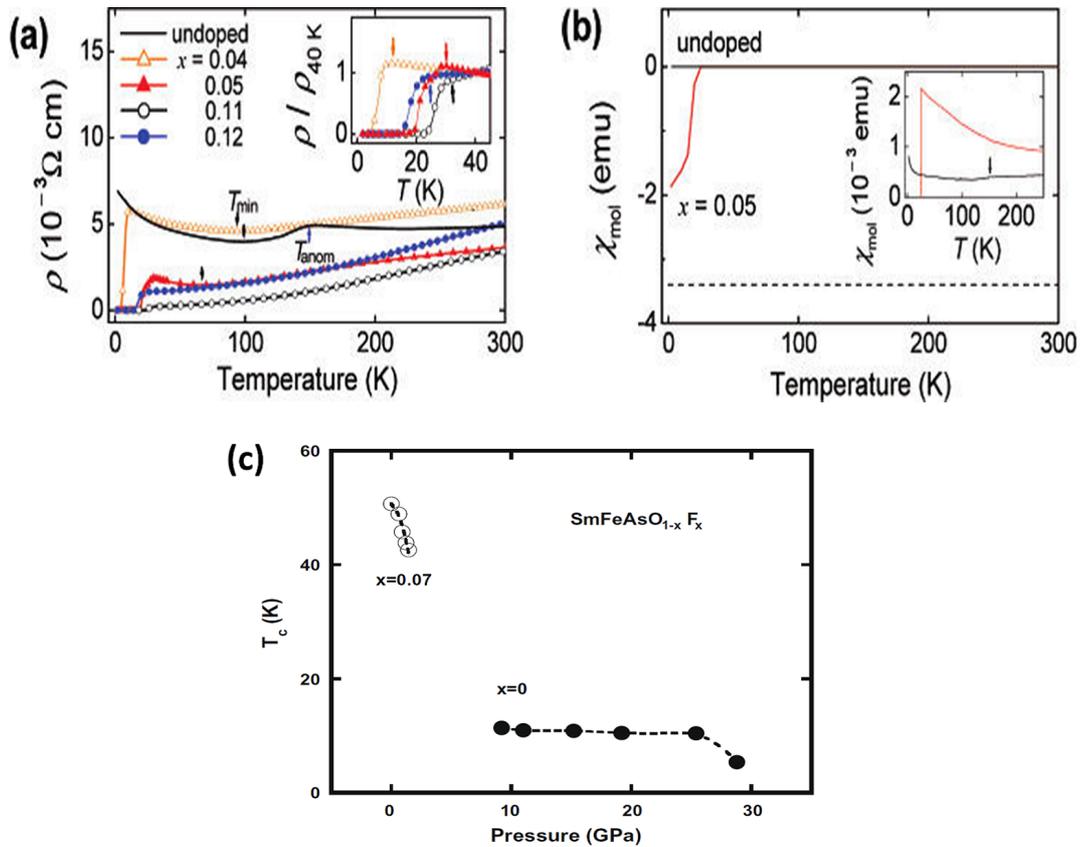


Fig.1.3.4 (a): Electrical resistivity ρ versus temperature T for undoped and La[O_{1-x}F_x]FeAs. Inset shows expanded ρ - T curves. Arrows show onset transition temperatures [8]. (Y. Kamihara *et al.*) (b): Molar susceptibility (χ_{mol}) versus T for undoped and La[O_{1-x}F_x]FeAs. The dotted line denotes perfect diamagnetism for the sample. Inset shows expanded χ_{mol} - T curves at 10^3 times magnification of the vertical axis [8]. (c): Superconducting phase diagram of SmFeAsO_{1-x}F_x ($x=0.0$ and 0.07) [44]. (H. Takahashi *et al.*)

た、これらの元素置換や物理的な圧力を組み合わせても、得られる T_c の最大値は 55 K 程度であり、元素置換で最適化した試料に物理的圧力を印加しても、この T_c を上回る値は本質的には得られていない [44]。Fig. 1.3.4 に LaFeAsO へフッ素ドーピングした時の超伝導特性の変化と SmFeAsO にフッ素ドーピングした試料に圧力を印加した時の超伝導転移温度の変化を示す。

Fig. 1.3.4 (a) から、ドーピングしていない LaFeAsO には 150 K 付近で電気抵抗率にキックが見られる。このキックは以下の議論で説明されている。比熱の測定から過剰熱容量の温度変化が Fig. 1.3.5 (a) に示されており [45]、140 K、160 K にピークが確認できる。また、XRD 測定からは 160 K で明らかな構造転移が確認されており、これは正方晶から斜方晶への構造相転移である事がわかっている。Fig. 1.3.5 (b) にメスバウアー分光測定

から得た鉄の内部磁場の温度依存性を示す [46]. LaFeAsO は室温から 140 K 付近まではほとんど鉄サイトに内部磁場は存在していないが、それ以下の温度ではピークが分裂して、大きな内部磁場が確認される。これらの結果から、160 K の比熱異常で斜方晶への構造相転移が起こり、a 軸、b 軸が異なる長さに変化した事によって、鉄のスピン配列が 140 K 付近で磁気秩序を持ちはじめたと考えられる。実際、Fig. 1.3.5 (c) に示す核磁気共鳴の実験からは La 核の局所状態においてスピン格子緩和時間 (T_1) が 140 K 付近で発散しており、反強磁性的なスピン配列が生じている [47]。すなわちこの温度は反強磁性秩序が現れるネール点であると言える。キャリアドーピング量を増やすにつれて、この振る舞いは低温にシフトする。最終的には鉄サイトにおける長距離磁気秩序の消失に伴い超伝導が発現する*6。

AeFeAsF ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$) では Fig. 1.3.1 で示すように、 LnFePnO における (O-Ln_4) 四面体構造が、(F-Ae_4) 四面体構造に置き換わった構造を取っており、同様にブロック層として Ae-F 層を形成する。この物質では伝導層である Fe-As 層の Fe サイトに Co, Ni を部分置換する事で超伝導化が確認されている [49–51]。また、Ae サイトへの希土類イオンを部分置換して伝導層に電子ドーピングを行うことで、超伝導化するという報告もあるが、最適置換量が 60 % 程度と非常に多い事と、試料中の不純物も多く観測されているため、現状では超伝導が AeFeAsF 相のものかどうか判断できない状態である。Table. 1.3.1 に 1111 系超伝導線材の T_c (onset) をまとめた。

*6 長距離磁気秩序と超伝導相が共存するという報告もある [48].

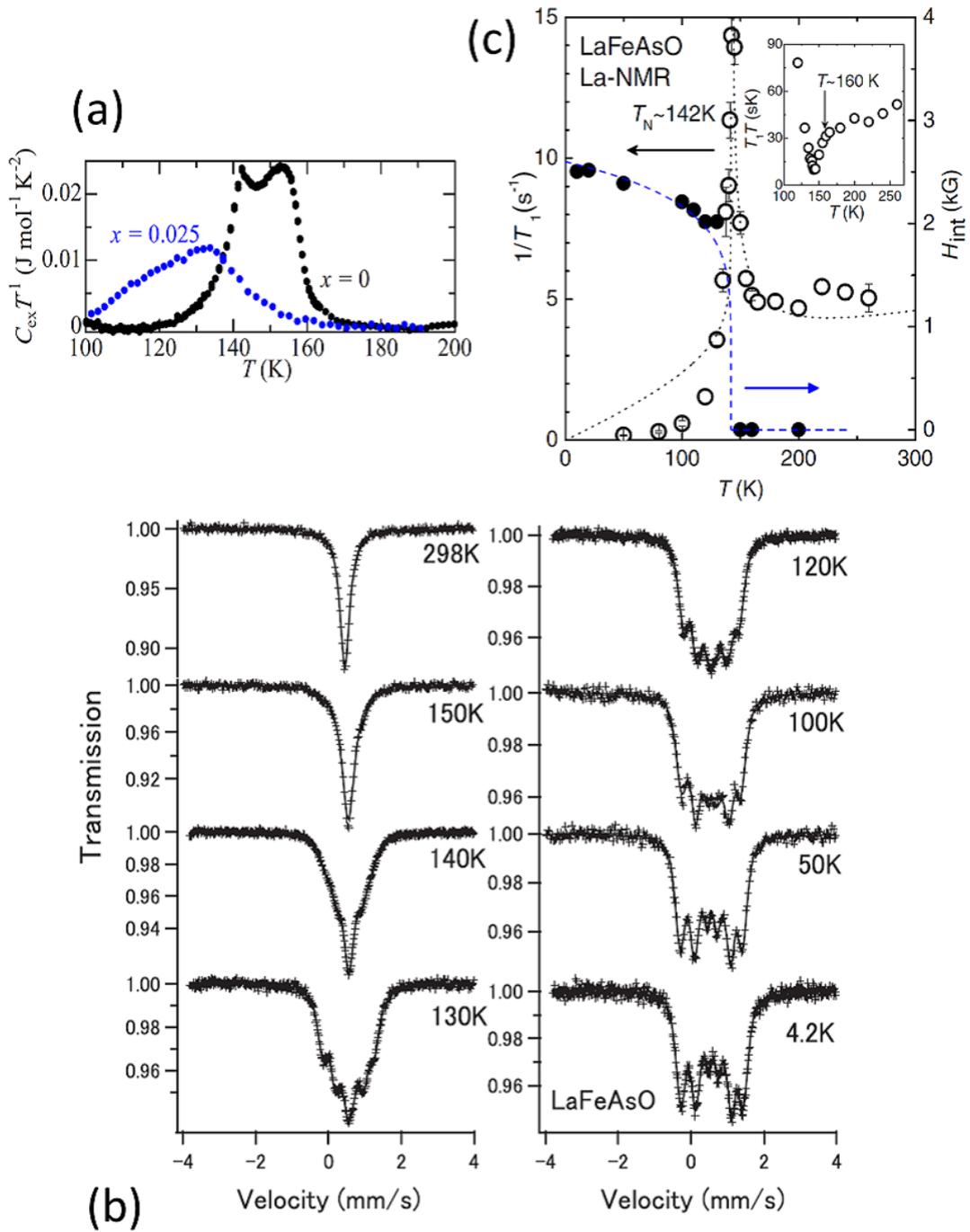


Fig.1.3.5 (a): Excess heat capacity (C_{ex}) divided by temperature ($C_{ex}T^{-1}$) around 150 K for LaFeAsO and $\text{LaFeAsO}_{0.975}\text{F}_{0.025}$ [45]. (Y. Nakai *et al.*) (b): Mossbauer spectra of LaFeAsO at several temperatures from 298 to 4.2 K [46]. (S. Kitao *et al.*) (c): T -dependence of $1/T_1$ () and the internal field () of LaFeAsO . The dotted line is a fit the SCR theory for weak itinerant antiferromagnet. The inset shows a plot of $T_1 T$ as a function of T , indicating an abrupt drop around 160 K [47]. (Y. Kohama *et al.*)

Table 1.3.1 $T_c(\text{onset})$ of various 1111 superconductors.

Chemical formula	$T_c(\text{onset})$	Ref.
LaFePO	2 ~ 6 K	[17]
SmFePO	3 K	[30]
PrFePO	3 K	[31]
NdFePO	3 K	[31]
LaFeAsO _{1-x} F _x	29 K	[8]
SmFeAsO _{1-x} F _x	55 K	[52]
LaFeAsO _{1-x}	28 ~ 29 K	[38, 39]
CeFeAsO _{1-x}	41 ~ 43 K	[38, 39]
PrFeAsO _{1-x}	48 ~ 49 K	[38, 39]
NdFeAsO _{1-x}	51 ~ 54 K	[37-39]
SmFeAsO _{1-x}	53 ~ 55 K	[38, 39]
GdFeAsO _{1-x}	54 K	[35, 38]
TbFeAsO _{1-x}	49 ~ 53 K	[36, 38]
DyFeAsO _{1-x}	52 K	[36, 38]
HoFeAsO _{1-x}	50 K	[36]
YFeAsO _{1-x}	49 K	[36]
LaFe _{1-x} Co _x AsO	14 K	[40]
SmFe _{1-x} Co _x AsO	15 K	[53]
LaFe _{1-x} Ni _x AsO	7 K	[41]
LaFeAs _{1-x} P _x O	12 K	[42]
LaFeAsO (HP)	21 K	[54]
SmFeAsO (HP)	11 K	[44]
LaFeAsO _{1-x} (HP)	43 K	[43]
CaFe _{1-x} Co _x AsF	22 ~ 23 K	[49, 49]
SrFe _{1-x} Co _x AsF	4 K	[50]
CaFe _{1-x} Ni _x AsF	12 K	[49]

1.3.2 122 系

122 系は, $AeFe_2As_2$ ($Ae=Ca, Sr, Ba$), KFe_2As_2 , $CsFe_2As_2$, $EuFe_2As_2$ の組み合わせがあり, 化学式から 122 系と呼ばれている. Fig. 1.3.6 にこの 122 系鉄系超伝導体の結晶構造を示す. 1111 系の $Ln-O$ 層や $Ae-F$ 層が Ae イオン層と置き換わっており, 伝導層である $Fe-Pn$ 層と積層構造をとっている. Fig. 1.3.7 に Ae サイトに Ba を採用しアルカリ金属の K を部分置換した $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の電気抵抗率の温度依存性を示す. この物質では最大で $T_c \sim 38$ K が得られる [10,55]. また, この時のホールドープ量は Fe 原子 1 個あたり 0.1~0.15 程度であり, 1111 系の最適ドープ量とほぼ一致する.

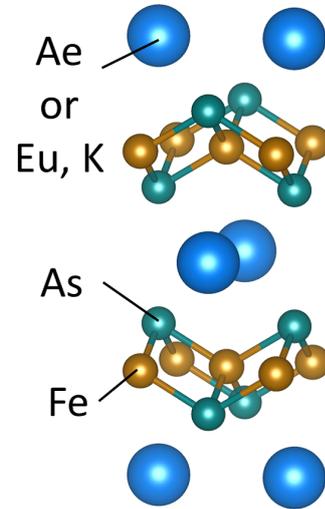


Fig.1.3.6 Crystal structure of the 122 system $AeFe_2As_2$ ($Ae=Ca, Sr, Ba$).

$Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$ [56] や $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ [57] などのアルカリ土類金属サイトにアルカリ金属を部分置換する場合や, また逆に $K_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ や $Cs_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ [58] といったアルカリ金属サイトにアルカリ土類金属を部分置換する事でも超伝導が発現する. Fig. 1.3.8(c), (d) に Fe サイトに Co をドープした $SrFe_{2-x}Co_xAs_2$ の磁化率と電気抵抗率の温度変化を示す. ここでは, これま

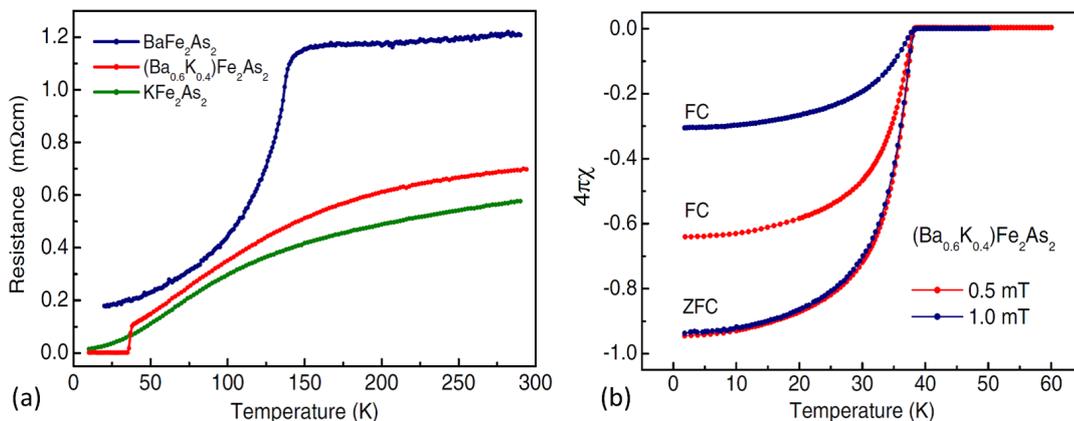


Fig.1.3.7 (a): Electrical resistance of $BaFe_2As_2$, KFe_2As_2 and $(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe_2As_2$ [10]. (M. Rotter *et al.*) (b): Magnetic susceptibility of $(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe_2As_2$ at 0.5 and 1 mT. FC is field cooled; ZFC is zero-field cooled [10].

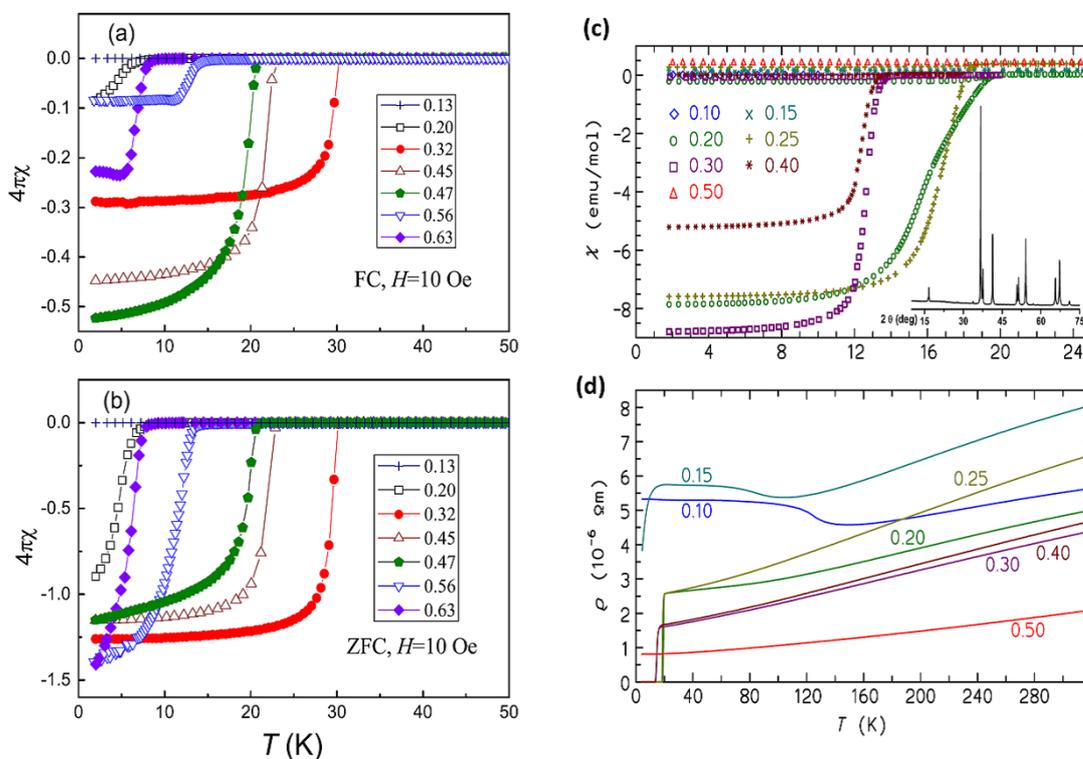


Fig.1.3.8 (a), (b): Superconducting diamagnetic transitions in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [65]. (S. Jiang *et al.*) (c): Magnetic susceptibility of $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ samples in a nominal field of $\mu_0 H = 2$ mT. The inset shows the XRD pattern of the $x = 0.2$ sample [60]. (A. Leithe-Jasper *et al.*) (d): Electrical resistivity of $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ samples [60].

でのホールドーピングと異なり, Fe サイトに Co や Ni の部分置換を行う事で電子ドーピングを行っている. T_c の値は小さいが, 超伝導の発現が見られる [59–61]. すなわち, 122系は電子ドーピングとホールドーピングの双方で超伝導化する系であるといえる. さらに興味深い事に $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では, Fig. 1.3.8(a), (b) のように As サイトを P で部分置換する事で超伝導化する. [65], ここでは電荷の変化は起きていないので, 結晶内に生じる圧力が超伝導発現の原因であると考えられている.

また, この系には非ドーピングの SrFe_2As_2 に関しても合成方法によって超伝導を示す場合や [62], SrFe_2As_2 を空气中にさらす事によって超伝導が誘起されるという報告もある [63]. この 122 系超伝導体も 1111 系超伝導体と同様, 非ドーピングの物質では低温で構造・磁気相転移を起こす. Fig. 1.3.9(a) において $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ の $x = 0 \sim 0.2$ については低温でピーク (110) が分裂して正方晶から斜方晶への構造相転移が見られるが, $x = 0.3$ については構造相転移は確認できない. Fig. 1.3.9(b) に 122 系の横軸が置換量, 縦軸が温度の相図を示す. ここで注目すべき点は, 超伝導と反強磁性が競合する領域が存在す

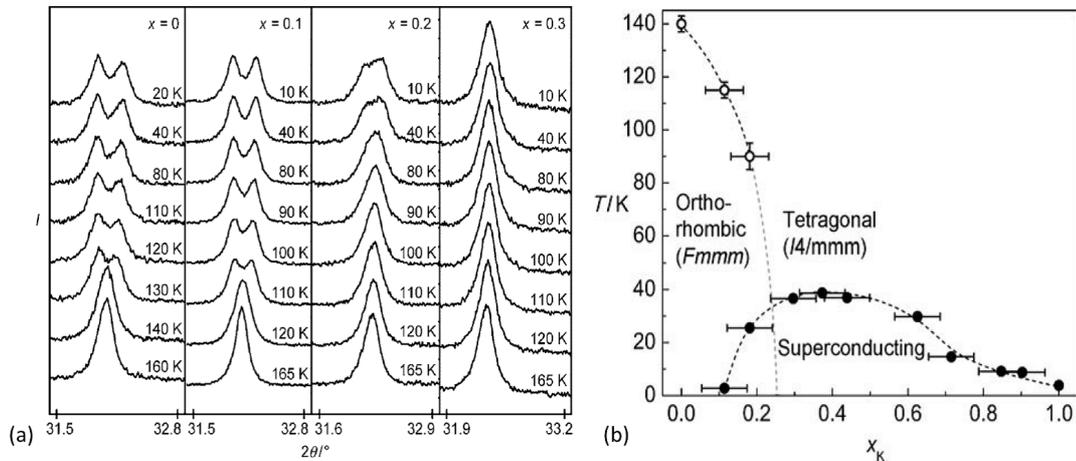


Fig.1.3.9 (a): Temperature dependence of the (110) reflections in $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $x = 0 - 0.3$ [55]. (M. Rotter *et al.*) (b): phase diagram of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with the critical (○) and phase transition (●) temperatures. Dashed lines are guides for the eye [55].

る事である。μSR 測定の結果では反強磁性と超伝導相がナノメートルオーダーで相分離しているという結果が報告されている [64]。

1.3.3 111 系

111 系は, $A\text{FePn}$ ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{Pn}=\text{P}, \text{As}$) で表され, 化学式から 111 系と呼ばれている。1111 系や 122 系と同様に Fe-Pn 層を有しており, 1111 系から O を取り除いて, Ln サイトを A のアルカリ金属で置き換えた構造だと考えてよい。Fig. 1.3.10 にこの 111 系鉄系超伝導体の結晶構造を示す。この系ではドーピングを施さなくても十分に Fe-Pn 伝導層に正電荷が供給されている。Fig. 1.3.11 (a), (b), (c) には LiFeAs の超伝導特性を示している。(a), (b) では非ドープのままでも超伝導を示しているが (c) では A サイトへ欠陥を導入する事で超伝導を示す [11, 66–68]。

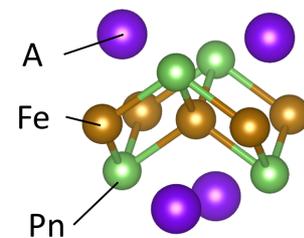


Fig.1.3.10 Crystal structure of the 111 system $A\text{FePn}$ ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{Pn}=\text{P}, \text{As}$).

この結果はアルカリ金属サイトに不定比性が強いいため, 化学量論組成の合成が難しく, 再現性が取りにくい事にある。また常圧での最高 T_c は LiFeAs で 18 K である。この系に関しては 1111 系や 122 系の時のように, アルカリ金属サイトの欠陥がない時に構造・磁気相転移があるのかははっきりわかっていない。高圧力下では Fig. 1.3.11 (d) で示されるように, $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ で T_c が 31 K まで上昇する事が報告されている [69]。

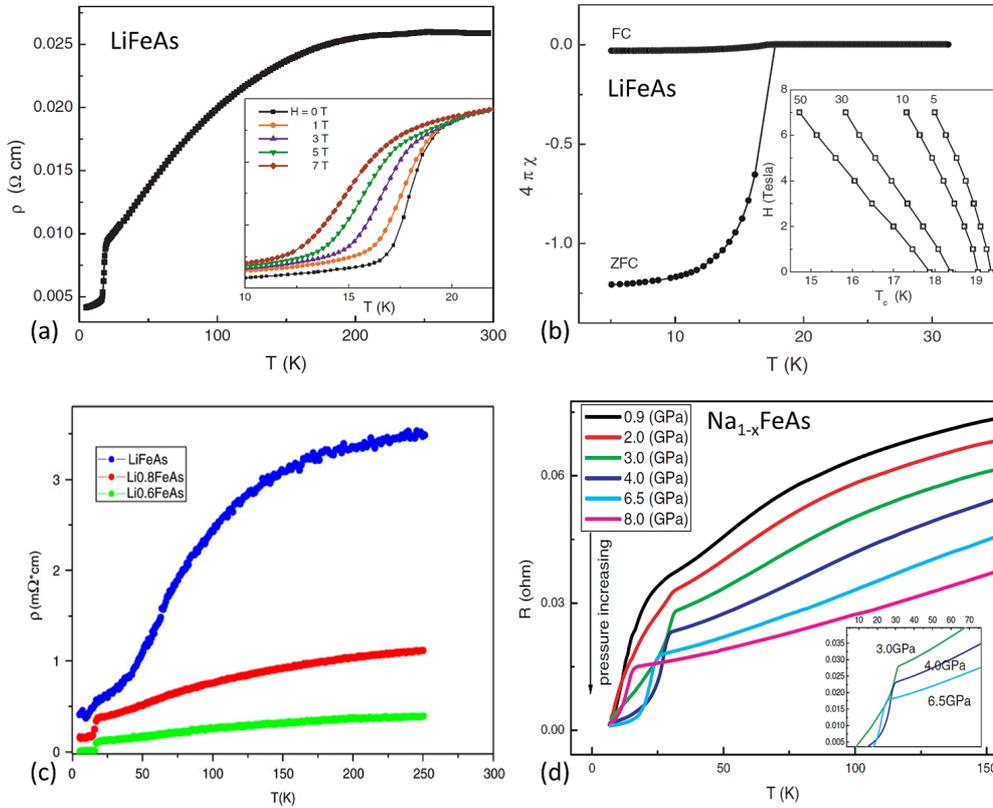


Fig.1.3.11 (a): Resistivity of LiFeAs. Inset shows the field dependence near the superconducting transition [67]. (J. H. Tapp *et al.*) (b): Magnetic susceptibility of LiFeAs. Inset shows critical fields extracted from the resistivity data (a) at different values (percentage labeled) of the resistivity drop [67]. (c): The temperature dependence of resistivity for LiFeAs compounds [11]. (X. C. Wang *et al.*) (d): The temperature dependence of resistance for $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$ at various pressure from 0 GPa to 8 GPa. Inset shows the expanded view from 3 GPa to 6.5 GPa [69]. (S. J. Zhang *et al.*)

1.3.4 11 系

11 系は, $\text{FeCh}_{1-\delta}$ ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}, \text{Ta}$) で表され, 化学式から 11 系と呼ばれている. これまで報告されてきた鉄系超伝導体の中で最も単純な構造をしており, 鉄を中心とする正四面体構造を有している. FeSe に関しては 1930 年代にすでに発見されていたが [70], 今回の鉄系超伝導発見をきっかけに超伝導体である事が明らかになった [12]. Fig. 1.3.12 に 11 系鉄系超伝導体の結晶構造を示す. この 11 系とよばれる構造は 111 系からアルカリ金属元素をすべて除いた構造になっており, それが $\beta\text{-FeSe}$ に相当する. Fig. 1.3.13 (a) に a 軸と c 軸の格子定数の比に対する $\beta\text{-FeSe}$ の超伝導転移温度の変化を示す. この $\beta\text{-FeSe}$ は正方晶の空間群 $p4/nmm$ であらわされるが, Fig. 1.3.13 (b) に示されるように, 実際この構造を取るのは Fe_{1+x}Se の ($x = 0.010 \sim 0.025$) の狭い領域だけである [71]. 室温で安定な構造は六方晶系の $\alpha\text{-FeAs}$ であり, $\beta\text{-FeSe}$ を得るには, 400 程度で試料を長時間アニールすればよい事がわかる. このように Se の格子欠陥が存在する時に $\beta\text{-FeSe}$ が安定となり, Ch サイトには欠陥がもともと存在するため, 異価数ドーピングを施さなくてもキャリアドーピングされており [12], $T_c = 8 \text{ K}$ を示す. Fig. 1.3.13 (c), (d) は FeSe における電気抵抗率の変化を各圧力下で測定したデータである, 高圧力下では 37 K まで T_c が上昇する. [72, 73] また, FeTe に S をドーピングする事によっても超伝導化するという報告もあり, 結晶内に圧力を加える事で超伝導が発現している [74]. この時の超伝導転移の様子を Fig. 1.3.13 (e), (f) に示す.

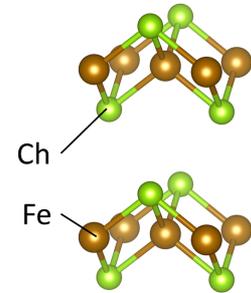


Fig.1.3.12 Crystal structure of the 11 system $\text{FeCh}_{1-\delta}$ ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}, \text{Ta}$).

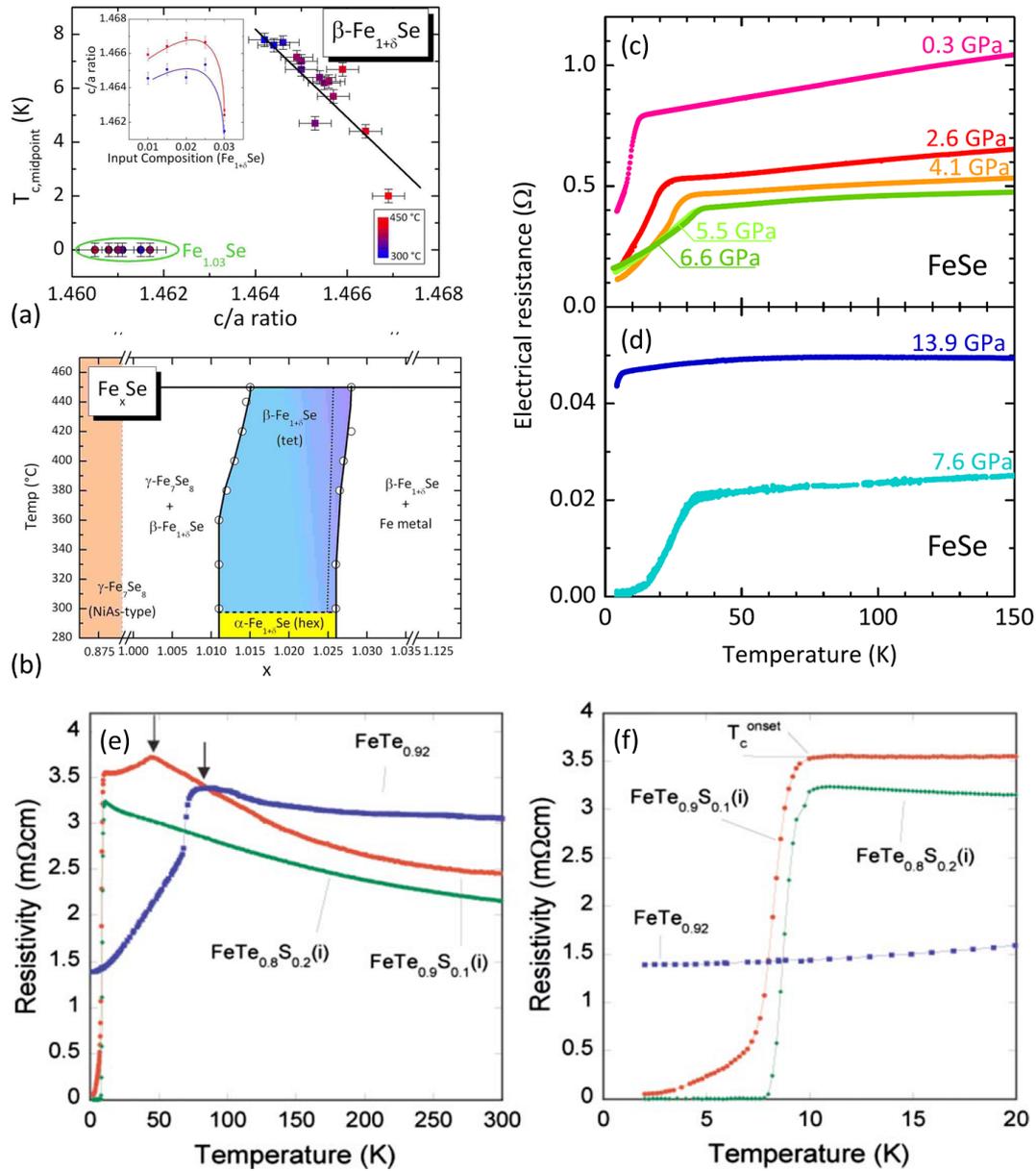


Fig.1.3.13 (a): Dependence of superconducting temperature on c/a ratio. Inset shows the dependence of c/a ratio on synthesis temperature and nominal composition [71]. (T. M. McQueen *et al.*) (b): Phase diagram of Fe_xSe [71]. (c), (d): Temperature dependence of resistance for FeSe at several applied pressures [73]. (S. Margadonna *et al.*) (e): Temperature dependence of resistivity for $\text{FeTe}_{0.92}$, $\text{FeTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ and $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ [74]. (Y. Mizuguchi *et al.*) (f): Expanded view of (e) from 0 to 20 K [74].

1.3.5 21113 系

21113 系は, $Ae_2T_MFePnO_3$ ($Ae=Ca, Sr, T_M=Sc, Cr, V, Pn=P, As$) で表され, 化学式から 21113 系と呼ばれている [75]. これまでと同様に Fe- Pn 層を伝導層としておりブロック層には MO_5 ピラミッド型構造とアルカリ土類金属からなるペロブスカイト類似型構造を有している. Fig. 1.3.14 にこの 21113 系鉄系超伝導体の結晶構造を示す. 1111 系から 122 系, 111 系, 11 系となるにつれて, ブロック層が小さくなり Fe- Pn や Fe- Ch の伝導層間の距離は縮む事になる. 21113 系では, Fe- Pn 層間の距離が 1.55 ~ 1.58 nm で 1111 系の 0.8 ~ 0.9 nm と比べても相当長いブロック層を有する物質である. $Sr_2ScFeAsO_3$ や $Sr_2CrFeAsO_3$ は超伝導を示さない事が報告されているが [76], T_M サイトに Ti をドーピングする事によって 7 ~ 30 K で超伝導が発現する [77, 78]. Fig. 1.3.15(a) に $Sr_2Sc_{1-x}Ti_xFeAsO_3$ における電気抵抗率の温度変化を示す. これは 3 価の T_M イオンに 4 価の Ti が置換した事で電子ドーピングをもたらし超伝導が発現したと考えられる. また, $Sr_2ScFePO_3$ の電気抵抗率の温度変化を Fig. 1.3.15(b) に示す. ゼロ磁場において $T_c = 17$ K であり, Fe-P 層を伝導層とする鉄系超伝導体の中では最も高い T_c を示す [79]. この系で最も高い T_c を有する物質は $Sr_2VFeAsO_3$ であり, 意図的なドーブをしていない状態でも 37 K で超伝導を示し [80], 高圧下では 45 K まで上昇する [81]. Fig. 1.3.15(c),(d) に $Sr_2VFeAsO_3$ の高圧化における電気抵抗率の変化と圧力印加による T_c の変化を示した.

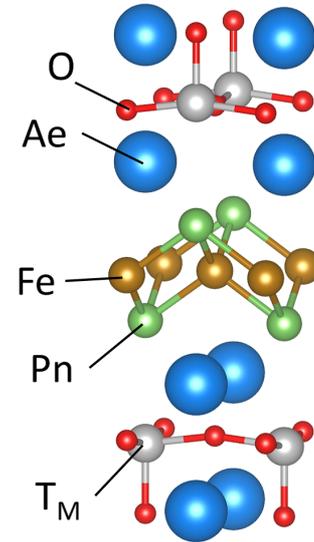


Fig.1.3.14 Crystal structure of the 21113 system $Ae_2T_MFePnO_3$ ($Ae=Ca, Sr, T_M=Sc, Cr, V, Pn=P, As$).

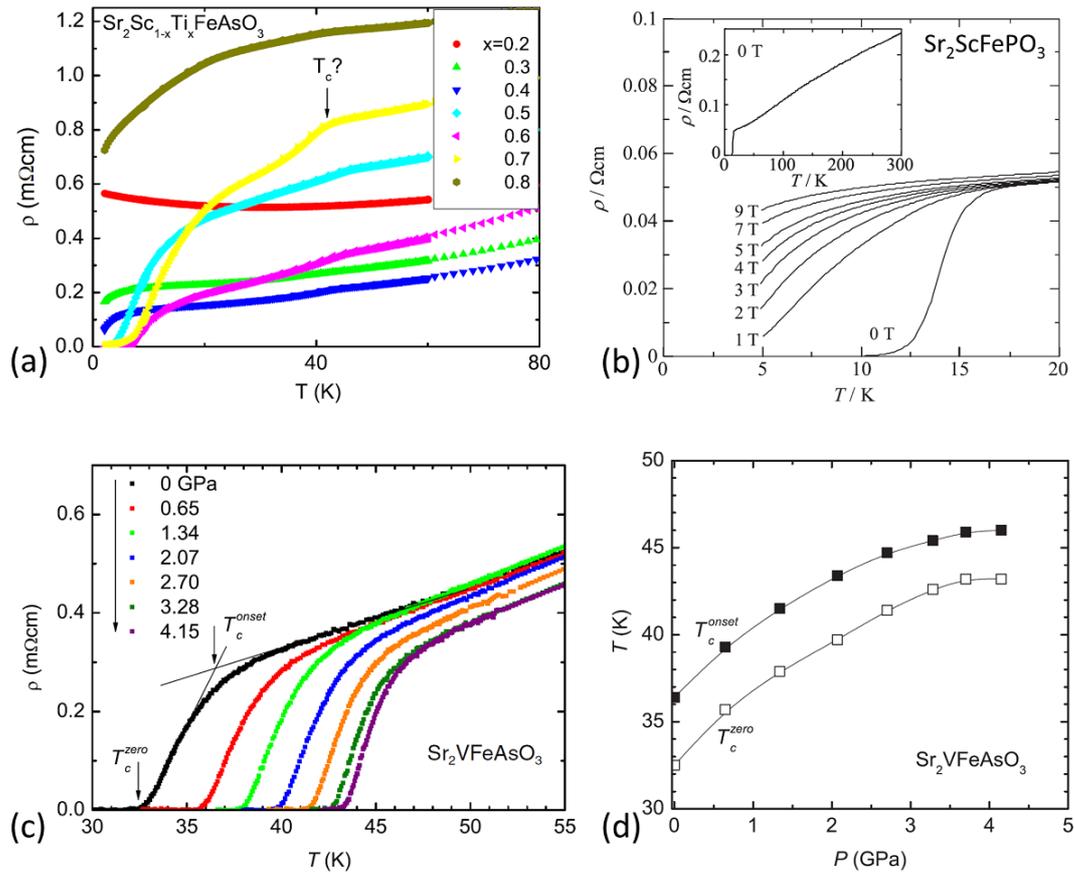


Fig.1.3.15 (a): Electrical resistivity ρ versus temperature T for a series of $\text{Sr}_2\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeAsO}_3$ ($x = 0.2 - 0.8$) [77]. (G. F. Chen *et al.*) (b): ρ versus T for $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ under magnetic field from 0 to 9 T [79]. (H. Ogino *et al.*) (c): ρ versus T for $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ at several applied pressures from 30 to 55 K [81]. (H. Kotegawa *et al.*) (e): Pressure dependence of T_c for $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ [81].

1.3.6 Fe-Pn 局所構造と T_c の関係

鉄系超伝導体の伝導層 As-Fe-As の結合角 α と T_c 相関が 2008 年に Lee らによって提唱された [82]. As-Fe-As における結合角の取り方は α と β の 2 種類の取り方があるが、空間群の制約からこれらは一定の関係で結ばれており、 α のみを考えれば、 T_c を評価する構造パラメータとしては十分である. これによると、 FeAs_4 四面体の結合角が正四面体の結合角である 109.47° に近づくほど T_c が高くなる. $T_c - \alpha$ のプロットを Fig. 1.3.16 (a) に示す. まず、1111 系における LnFePnO では 109.47° に近い物質として SmFeAsO や GdFeAsO が挙げられる、これらの物質は酸素欠陥やフッ素ドーピングによって 55 K 程度の高い T_c を示し、この関係が成り立っているといえる. また同じ 1111 系である AeFeAsF に関しても結合角が 108° である CaFeAsF [83] の Co 置換体では T_c が 22 K であり、これに対して、結合角が 112° における SrFeAsF の Co 置換体では T_c が 4 K と低く Lee's プロットを肯定した結果が得られる. また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ においては結合角が 109.47° に最も近い $x = 0.4$ の時に T_c が極大値をとる [55]. 21113 系についても結合角が 109.47° に近い $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}^3$ で T_c が高く、結合角の値が正四面体から離れる $\text{Sr}_2\text{ScFePO}^3$ では T_c も落ちる. このように 1111 系、122 系、21113 系においては、As-Fe-As における結合角と T_c との相関を支持する実験事実が多いが、111 系や 11 系の化合物ではこの傾向から外れている. NaFeAs [84] や LiFeP [68] は結合角 α が 108.5° と正四面体に近いにも関わらず、 T_c はそれぞれ、9 K、6 K と低く、結合角 α が 103° である LiFeAs [85] は、 T_c が 18 K であり、 NaFeAs や LiFeP よりも大きい. また 11 系では、 FeTa に Se を置換していくと半分置換したところで T_c が最大となるが、最も 109.47° に近い FeSe では T_c が落ちてしまう.

この正四面体則とは別に、Kuroki らが理論的な面から構造と T_c の関係を説明する仮説を提案している [86]. それによると、プニクトゲン原子の Fe 格子面からの高さ h_{pn} が重要なパラメータであり、 h_{pn} が高くなると T_c が上昇すると指摘している. $T_c - h_{pn}$ のプロットを Fig. 1.3.16 (b) に示す. すべての物質系で h_{pn} が大きいほど T_c が大きいというわけにはいかないが、111 系における $T_c - \alpha$ のプロットの矛盾はこちらでは解消されている. しかし、122 系においては、最も h_{pn} が大きい KFe_2As_2 で T_c が 4 K と小さい. また、11 系においても、 FeSe の Se サイトへの Te 置換で h_{pn} は上昇するが、半分置換したところで T_c の最大値 14 K をとる [87]. このように α と h_{pn} の T_c との相関は矛盾点も見られるが、密接に関わっている可能性が認められる. すべての物質系について、 T_c との相関がとれる構造パラメータは未だ見つからないが、このような構造パラメータの導出は物性探索の上で興味深く、新たな材料設計の指針となる.

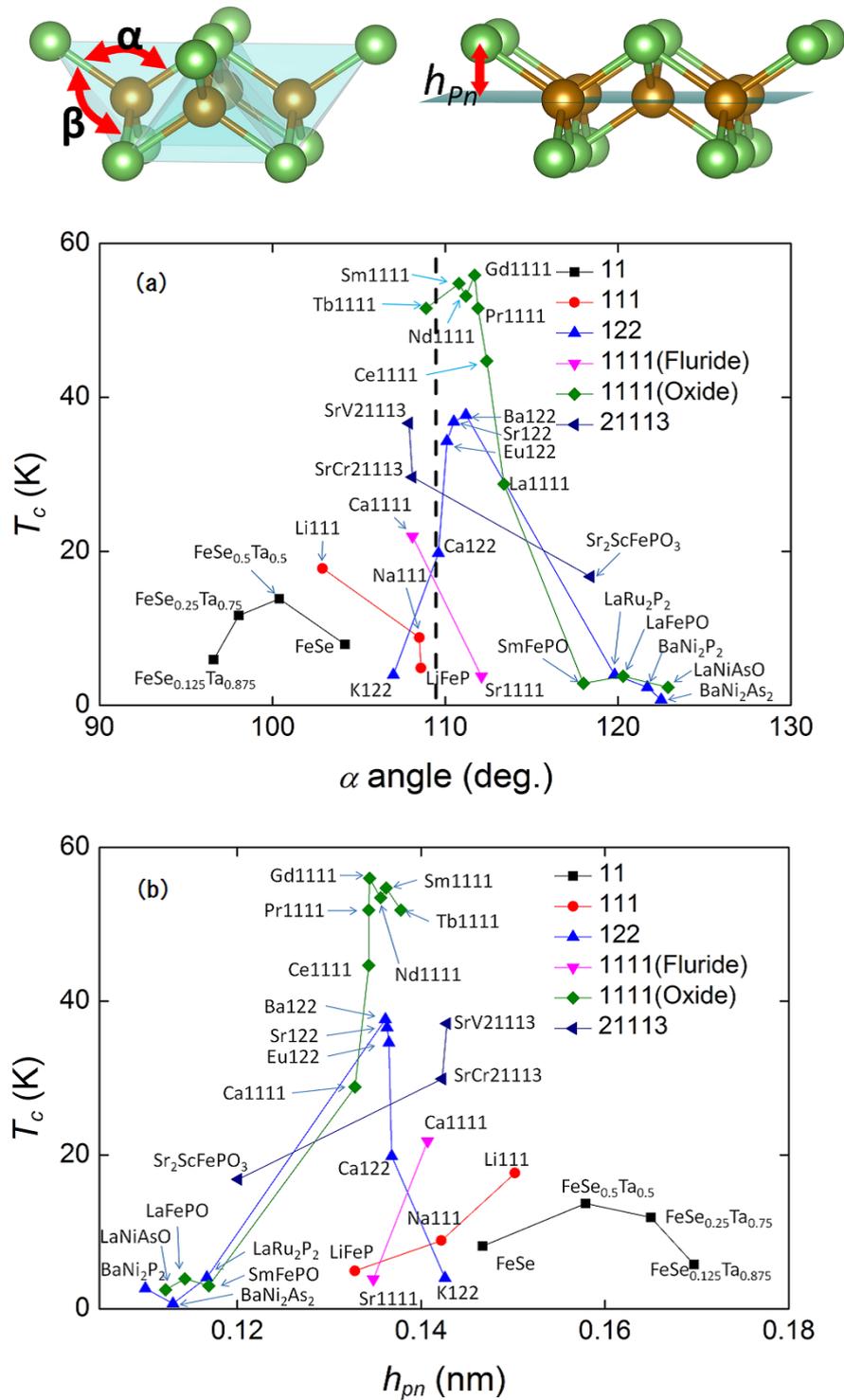


Fig.1.3.16 (a): T_c versus As-Fe-As bond angle α for various pnictide superconductors [82]. (C. H. Lee *et al.*) (b) T_c versus the pnictogen height h_{pn} above the Fe plane for various pnictide superconductors [86]. (K. Kuroki *et al.*)

1.4 超伝導マグネット

超伝導線材の応用技術は電力輸送を除いて、すべて超伝導マグネットを利用した技術である。また本研究で用いる $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は強磁場を発生させる超伝導マグネットへの利用が期待されている。ここでは超伝導マグネットにおける利点、問題点、課題や仕組みについてまとめる [88]。

1.4.1 超伝導マグネットの特徴

超伝導マグネットは超伝導現象の発見者であるオネスによって提案された。超伝導線材をコイル状に巻いて、電気抵抗ゼロを利用し巨大な電流をコイルに流す事で強磁場を発生させるマグネットである。しかし、実際にこれが実用化されたのは 1960 年代ある。それまで利用されてきた銅導体を用いた常伝導マグネットでは、次の 2 点が大きな問題として挙げられる。

1. 抵抗が存在するため、大電流を得るには大きな励磁電源設備が必要
2. ジュール熱を冷却するために、冷却設備が必要

超伝導コイルの場合は、電気抵抗値がゼロであるために励磁電源の出力電圧を小さくしても大電流が得られる。一般に数 V 以下でよい。このような超伝導マグネットを利用する事で、常伝導マグネットで生じる問題は解決される。以下に超伝導マグネットによってもたらされる効果を示す。

1. 励磁電源の低出力
2. 小型軽量
3. 高磁場を大空間に作成可能
4. 永久電流が可能

励磁電源が低出力ですむ事は Fig. 1.4.1 を参照する事で確認できる。超伝導電流は電気抵抗が 0 であるので、電源電圧 V とコイルの電流 I には次の関係がある。

$$V = L(dI/dt) \quad (1.101)$$

L はコイルのインダクタンスで、 dI/dt (A/s) は電流の時間変化率である。(1.1) を時間で積分すると

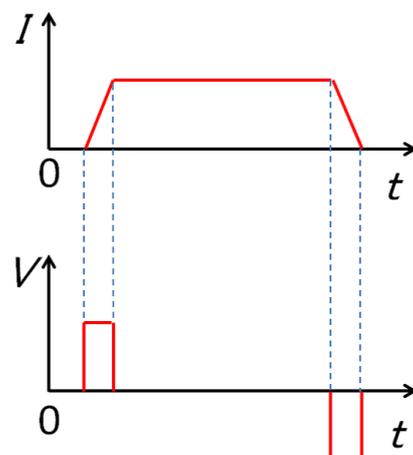


Fig.1.4.1 Current-voltage response in a superconducting coil.

$$I = Vt/L + Const. \quad (1.102)$$

したがって、Fig. 1.4.1 のように、コイルに正の電圧をかけると電流が上昇し励磁する。また、負の電圧をかけると電流が下降して減磁する。電流を一定に保つためにはコイルにかける電圧をゼロにすればよい。実際に精密なゼロ電圧を実現するのは難しく、電流フィードバック制御による定電流制御を行う。

永久電流モードは超伝導コイルを作製する上で最も魅力的な特徴の一つである。

Fig. 1.4.2 で示す回路をつくり、超伝導コイルに電流を流す。超伝導スイッチ素子によってこれを短絡し、永久電流モードを作り出す。ここでは熱式永久電流スイッチと呼ばれる超伝導スイッチ素子について説明する。超伝導スイッチにおける短絡部分はヒーターと超伝導線を一緒に巻いた構造をしており、ヒーター加熱時は超伝導線が常伝導状態で抵抗が存在する。この状態が OFF 状態である。ヒーターの加熱を停止すれば超伝導線が超伝導状態となり短絡部分の電気抵抗がゼロとなる。この状態が ON の状態である。この時電源を切り離しても電流は永久に流れ続け、極めて安定した磁場を得ることができる。

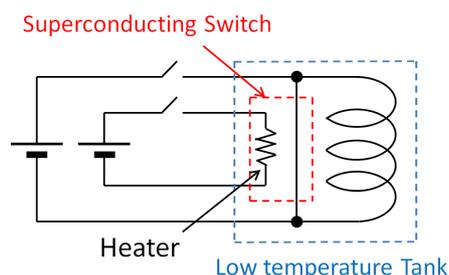


Fig.1.4.2 Diagram of superconducting switch [88].

1.4.2 発生磁場の限界

超伝導マグネットは強磁場を発生させる事が可能であり、この磁場の強さを決める因子は主に以下の二つである。

1. 超伝導線材の臨界電流・臨界磁場
2. コイル構造材料の機械的強度

強磁場を発生させる場合、マグネットの大きさは非常に重要となってくる。一般に大型の超伝導マグネットの場合、コイルにかかる力が強力になるため、コイル構造材料の機械的強度が磁場の強さを制約する。一方、中・小型の超伝導マグネットに関しては超伝導線材の臨界電流値が発生磁場の限度を決めている。超伝導線材は印加する磁場が大きくなれば、臨界電流は小さくなる。そのため、I - B 曲線は Fig. 1.4.3 の赤線のような振る舞いをする。また、超伝導コイルで発生する最大の磁場の値はコイルに流れる電流値と比例関係があり、これを負荷直線 (ロードライン) と呼ぶ。Fig. 1.4.3 にロードラインを青線であらわ

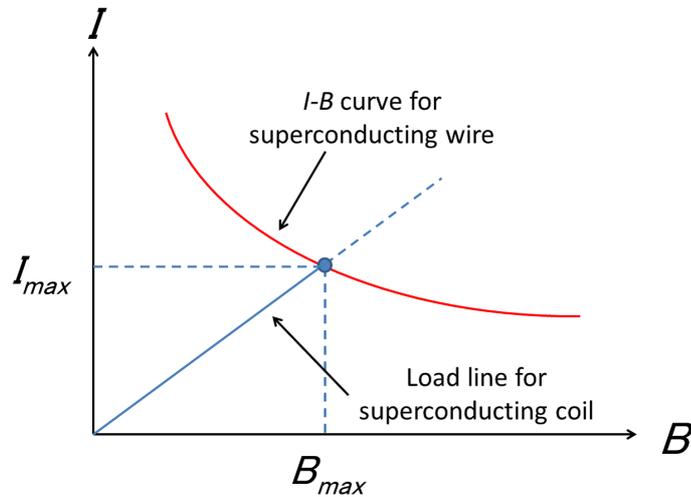


Fig.1.4.3 Limit of magnetic field and applied current calculated based on load line and I - B curve [88].

す。これらの交点が、コイルに流し得る最大電流、及び発生磁場の限界を示している。すなわち中・小型の超伝導マグネットを作製する上では超伝導線材の特性がそのままマグネットへの特性に影響を及ぼす。混合アニオン鉄系超伝導体である、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は磁場の印加に対して臨界電流の減少が小さく、このことから強磁場の発生を目的とした超伝導コイルとして、期待されている。

1.4.3 クエンチ現象

クエンチ現象は超伝導コイルを作製する上でもっとも重要な問題である。超伝導状態からの大規模な常伝導転移伝搬をクエンチ現象と呼んでおり、これらを防ぐためには超伝導線材内部で熱的安定性と磁氣的安定性を確保する必要がある。ここで言う熱的安定性とは、超伝導体から十分に熱を逃がす事である。通常、電気伝導が良い金属は基本的に熱伝導も良い。しかし、超伝導体の場合は電気伝導の仕組みが通常の金属と異なるために、電気伝導はよくても、熱伝導が良いとは限らない。熱伝導が悪い場合、超伝導コイルの一部が何らかの原因で常伝導化し、ジュール熱が発生すると、その熱をうまく逃がす事ができないために、隣接する超伝導部分も常伝導化してしまう。これが熱的不安定性から生じるクエンチ現象である。また、磁氣的不安定性から生じるクエンチ現象は、超伝導体内部の微視的な視点から以下の順序で説明されている。超伝導コイルを励磁する事によって、超伝導内に磁束が侵入し、局所的に温度が上昇したと仮定する。この温度上昇は超伝導臨界電流密度を下げる。これは超伝導内部への磁束の侵入を増加させ、その後表面での磁束密度を同じレベルにしようとして磁束が移動する。これがピン力に対する仕事となり、熱が発生し、

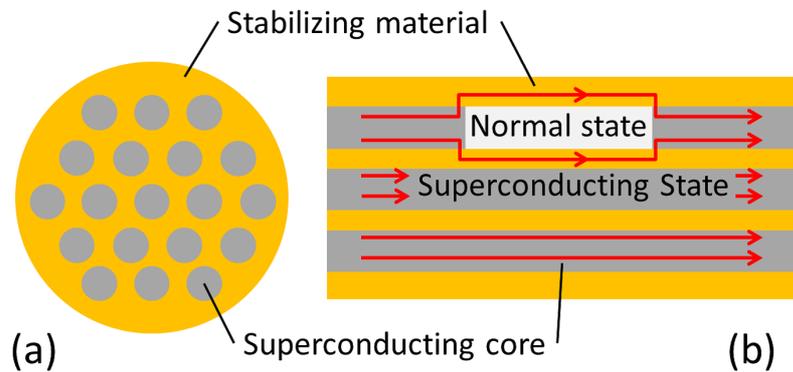


Fig.1.4.4 Cross section diagram of multicore superconducting wire (a) and illustration diagram of current flow in multicore superconducting wire (b).

温度が上昇する。この時発生する温度上昇が最初の温度上昇に比べて小さければ、超伝導体はある温度に落ち着くが、最初の温度上昇より大きかった場合、常伝導化が進行する。このようなクエンチ現象を抑えるために用いるのが安定化材料や多芯細線複合化である。安定化材料とは、銅やアルミニウムのように熱伝導や電気伝導に優れた材料の事である。これらの安定化材料を用いて多芯細線複合化を施す事で Fig. 1.4.4 のような構造の超伝導線材を作製する。(a) は超伝導線材の断面で (b) は線材と平行方向の断面である。

このような構造をとる事で電流は常伝導化した領域を避けて安定化材料側に流れる。安定化材料中においてもジュール熱は発生するが、これらの金属が十分に熱伝導率が高く、この発生熱を取り去る事ができれば、安定化されているといえる。また、磁氣的な安定をとるために必要になってくるのが多芯細線複合化である [88]。磁束の移動に伴う発熱は超伝導の芯の直径の 3 乗に比例し、芯の熱容量は直径の 2 乗に比例するので、超伝導の芯を小さくする事で発熱を熱容量に対して十分に小さくする事ができる。このような超伝導線材の直径はおよそ数十 μm 程度である。直径が小さくなると表面積も増えるので冷却効果も増大する。このようにして発熱量を抑える事で磁氣的な安定化を可能にする。

1.5 超伝導線材の現状

1.4 で記述した超伝導マグネットの作製や、電力輸送のための超伝導ケーブルは高性能な超伝導線材が作製されて初めて高いパフォーマンスが得られる。以下に現在すでに多くの超伝導機器に使用されている金属系超伝導線材をはじめ、Bi 系超伝導線材、Y 系超伝導線材、 MgB_2 超伝導線材そして最近になって研究が開始され、本研究テーマでもある鉄系超伝導線材についてその現状を記述する。

1.5.1 金属系超伝導線材

現在実用化されているほとんどの超伝導マグネットはこの金属系超伝導線材が利用されている。この超伝導線材が応用される発端となった物質が Nb_3Sn である [4]。その後も $NbTi$ や、 $NbZr$ などの高磁場特性を示す超伝導材料が次々と発見され、従来の銅や鉄のコイルでは実現不可能な高磁場マグネットの応用が可能となった。

現在最も利用されている超伝導線材である $NbTi$ は金属元素が固溶体を形成しているため合金系超伝導体と呼ばれている。一方、 Nb_3Sn は各々の元素が化合物を形成しているため、金属間化合物系超伝導体と呼ばれており、化合物系超伝導体はガラスのように固くてもろいため加工性が悪いという問題がある。それに比べ合金系超伝導体の $NbTi$ は加工がしやすく線材化が容易であり、機械的にも強い。このように性質が大きく異なるため、 $NbTi$ と Nb_3Sn ではそれぞれ違った作製方法が採用されている。 $NbTi$ では銅パイプ中に $NbTi$ 棒を多数埋め込み線引きして押し出して、多芯細線超伝導線材を作製する。

一方、 Nb_3Sn は加工が難しいために、最初に合成するのではなく原料を用いて加工後に合成する方法を用いる。現在最も有効な作製方法がブロンズ法であり、Fig. 1.5.1 にこの方法で作られた Nb_3Sn 線材の断面図を示す。この方法は Cu-Sn 合金管に Nb 棒を挿入して、線引き加工を施し単芯線材を多数束ねてそれらを金属管に挿入し、さらに線引きをおこない多芯線とする。これを繰り返す事で、Nb 芯が 1 万本を超えるような多芯線材を得ることができる。これを熱処理する事で Sn と Nb が反応し、 Nb_3Sn が合成される。 $NbTi$ は焼結温度を工夫する事によって有効なピン止め点を得られ、約 8 T までの磁場を発生するマグ

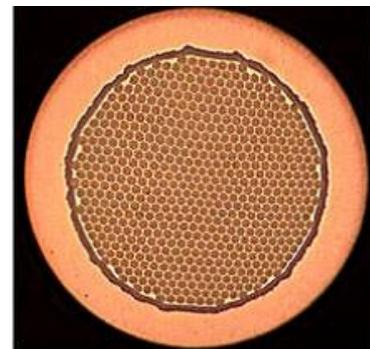


Fig.1.5.1 Cross-sectional image of Nb_3Sn fabricated by bronze process [89].

ネットを作る事ができる。この応用例としては医療診断用の核磁気共鳴画像法 (MRI) がまず挙げられる。また、リニアモーターカーの車両用コイルとしても利用されている。一方、 Nb_3Sn は臨界温度が 18 K であり臨界磁束密度も 25 T である。いずれも NbTi の 2 倍程度の値を示し、有効なピン止め点もこのブロンズ法で得られている。これを用いれば 10 T 以上の超伝導マグネットが作製可能である。応用面としては、強磁場マグネットが考えられており、23.5 T (1 GHz) の NMR 用マグネットなどは実現されている。また国際熱核融合実験炉 (ITER) のトロイ磁場 (TF) コイル用の線材としても開発されている。

1.5.2 Bi 系超伝導線材

ビスマス系超伝導線材 [90] は Bi-2223 と Bi-2212 の超伝導体が存在し、前者は 110 K、後者は 90 K の超伝導転移温度を有している。このため液体窒素温度 77.3 K での運用が可能であり、金属系超伝導体と比べて冷却コストが大幅に安いという利点がある。2.1 で説明する PIT 法を用いて超伝導テープ状に圧延し、最近では 1km を超える超伝導線材も作製されている。Bi 系超伝導物質の線材作製では、原料粉末を仮焼きした前駆体を作製し、銀シースに充填する。この超伝導物質は、熱処理中に酸素の出入りが必要であり、銀シースは酸素の透過能力が高く超伝導体とも反応せず、また酸化もしない事からこの物質と相性が良い。テープ状にする理由は、シース材内部の結晶粒を配向させるためである。Bi 系超伝導物質は高い異方性を有しており、結晶粒の方向が不揃いであると、弱結合の原因となる。そのため配向化させてから熱処理を施す事で、結合性が大幅に改善される。Bi-2223 の超伝導テープでは加圧焼結法が有効であり、臨界電流密度が大幅に改善される。一般に、焼結と圧延加工は二度行われるが、一次圧延後の焼結で前駆体物質を Bi-2223 相に相変態させたあと、二次圧延を施して、配向を再度調整し、二次焼結で加圧焼結法を用いる。これによって、相対密度がほぼ 100 % の超伝導テープが得られる [91–93]。しかし、テープに対して垂直方向に外部磁場を印加すると平行磁場を印加した時よりも J_c の減衰が大きく現在の課題である。また超伝導コア内には (Cr, Sr)-Cu-O といった異相も含まれており、Bi-2212 相も多く含まれている。これらを Bi-2223 に単相化できればさらに性能の向上が望める。Fig. 1.5.2 は自己磁場中の Bi-2223 における臨界電流値の変遷を示している。Bi 系超伝導線材は発見以来、最高臨界電流は上昇し続けて、短尺試料においては 236 A に至っている。また km 級の長尺線材においても 180 A 程度の高い値で量産が可能になっている。

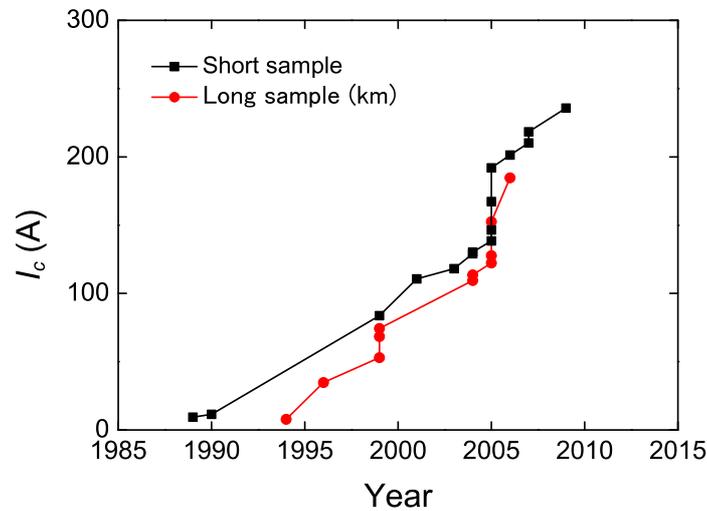


Fig.1.5.2 Yearly change of critical current (I_c) for Bi-2223 [90].

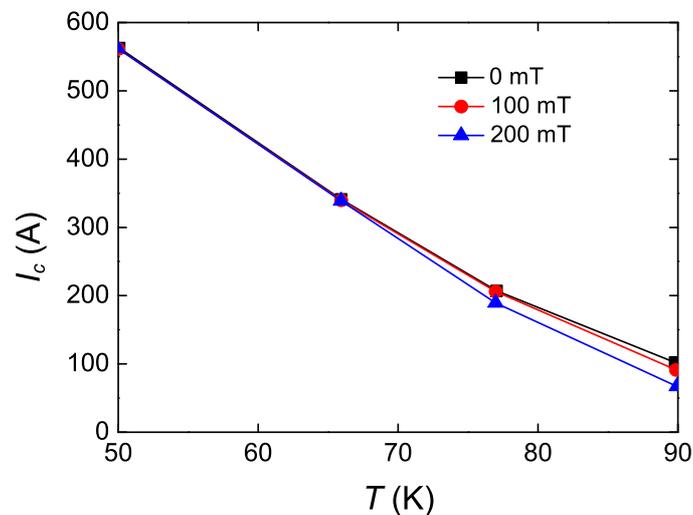


Fig.1.5.3 Critical current (I_c) versus temperature (T) under low magnetic field [90].

Bi-2223 超伝導テープは垂直な外部磁場より、平行な外部磁場に対して比較的高い臨界電流を維持できる。ソレノイド状の超伝導コイルを作製する場合、コイル中心部ではテープに対して、平行な磁場がかかり、コイル端では垂直な磁場がかかる。そのためコイル端における臨界電流密度に対してコイルの特性が制約される事になる。Bi-2223 は不可逆磁場が著しく小さく、高温での高磁場マグネットとして利用する事は難しいが、冷凍機を用いて 20 K 程度に冷却すれば、クエンチが起こりにくい信頼性の高いマグネットを十分設計できる [94]。さらにヘリウム温度まで冷却すれば、今まで金属系超伝導線材では不可能

であった 23.5 T 以上の超高磁場マグネットが実現できる。この Bi-2223 超伝導テープを 1.5.3 で紹介する Y 系線材と比較した時、テープ面の平行磁場下においては Bi-1111 が優れているが [93, 95], 垂直磁場下においては Y 系が優れている。また Bi-2223 系と Y 系では臨界温度がそれぞれ 110 K, 90 K であり、両者ともに液体窒素温度 77.3 で超伝導化するが、Bi-2223 系は 90 K でもある程度の臨界電流は維持できるのに対して、Y 系は 77.3 K 以上の温度では急激に臨界電流が減少する。この点を踏まえると長距離のケーブル応用などに関しては、Bi-2223 線材の利用が優位であるといえる。Fig. 1.5.3 にケーブル応用を想定した時のテープ平行磁場下における臨界電流の温度変化を示す。ほかに、船舶 [96] や列車、電気自動車 [97] などの超伝導機器に適用が検討されている。

1.5.3 Y 系超伝導線材

Y 系超伝導線材には多くのメリットが挙げられる。低コスト、磁場中高特性、高機械強度、低交流損失などである [98]。すでに実用化レベルの高い性能を持つ超伝導線材は開発されており、現在では実機サイズでの機器開発に向けて研究が進められている。Fig. 1.5.4 に示すように、Y 系超伝導線材は金属テープ上に酸化物の中間層を成膜し、その上に超伝導層を作製する事で面内を含む 2 軸配向化を行う [99, 100]。この物質では、配向にずれが生じると臨界電流特性は著しく低下する。そのため Y 系超伝導体を成膜する前段階の中間層までに結晶粒を配向化させる必要がある。配向化には 2 種類の方法がとられており、一つは金属基板を冷間圧延する際に適切な温度で熱処理を加えて金属基板上に配向組織を形成する。もう一つの方法はイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) [101, 102] を使用する方法である。これを用いる事で無配向の金属テープ状に中間層を 2 軸配向させる事ができる。開発当初は基板の選択自由度が高く、細かい結晶粒で高い配向性を得れるが、高速化、長尺化が課題となっていた。現在では IBAD 層の上に酸化セリウムを成膜する事で高速配向化する事がわかり、この問題を解決した [103]。超伝導層の形成には Pulsed Laser Deposition (PLD) や Chemical Vapor Deposition (CVD), Metal Organic Deposition (MOD) が使われ、PLD 法ではターゲットと薄膜との組成の変化が少なく、Y 系のような複雑な構造を持つ物質の薄膜化には大変有用である。ここでも長尺化、高速化が課題ではあったが、レーザーを複数個所に照射するなど改善され、615 m で 609 A/cm 幅の線材開発に成功している [104]。また CVD 法では IBAD-MgO 系の中間層をもちいた長尺線材で 1.3 km × 153 A/cm 幅 や 1.1 km × 282 A/cm 幅 の成果が報告されている。MOD 法では原理的に安価なプロセスであるため超伝導層形成技術としては注目されており、反応機構の解明や高い J_c を得るための薄膜技術の開発により、PLD 線材と同程度の $I_c \times L_s$ 値に到達している [105]。さらに、PLD 法や MOD 法ではピン止め点として BaZrO₃(BZO) [106, 107] が有効である事がわかり、磁場中での特性が著しく改善し

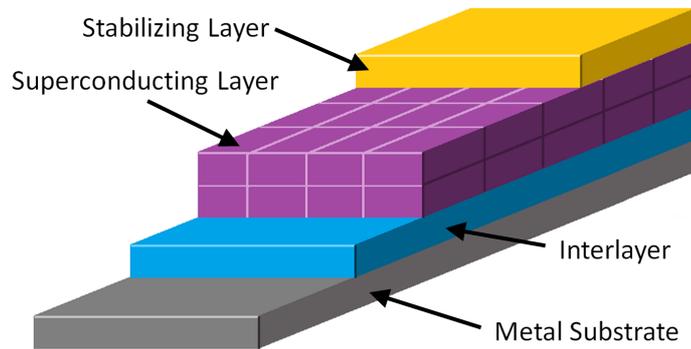


Fig.1.5.4 The schematic configuration of Y-system superconducting wire.

た [108, 109]. 応用面からは抵抗流損失が少ないという特性を生かした超伝導ケーブルの開発が進んでおり, 既存機器の代替や, モーターや発電機などの超伝導回転機, 限流器, 超伝導電力貯蔵システムなどの開発に期待が寄せられている.

1.5.4 MgB₂ 超伝導線材

MgB₂ 超伝導線材 [110] の利点として, 金属系超伝導物質に比べて T_c が高い事, 配向化なしでも強い結合を得られる事, また, 原材料が安価である事が挙げられる. 応用上, まだまだ課題は残っているが, 近年では 1 km を超える長尺線材が作製されているだけでなく, MRI などでの人体断面イメージを得る事にも成功している. MgB₂ 超伝導線材の作製方法では PIT 法が主流であり, *in-situ*, *ex-situ* PIT 法^{*7}の両方で線材化が試されている [111]. *in-situ* PIT 法に関しては, 原料に Mg と B を使用しており, これらの混合粉末を金属管の中に詰めて圧延・線引き後, 熱処理を施し MgB₂ を合成する. この合成を行う際に体積の収縮が起こり金属管内の超伝導コアの充填率が著しく減少して 50 % 前後となるが, この充填率の減少はメカニカルアロイング法 [112] や Mg 拡散法 [113] を用いる事によって改善される事が報告されている. MgB₂ は Fig. 1.5.5 に示すように原料粉末に SiC などの不純物を添加する事によって高い H_{c2} が得られており, 実験データからは 20 K において 4.2 K の Nb-Ti の性能と同程度である. またこの SiC 添加によって, 高磁場における J_c の改善がみられ [114], 20 K, 2 T においては実用化レベルの目安とされる 100 kA/cm² を超えている. 現在ではより高い磁場下での J_c 向上が目標とされている.

^{*7} *in-situ*, *ex-situ* PIT 法は 2.1 で詳細に説明する.

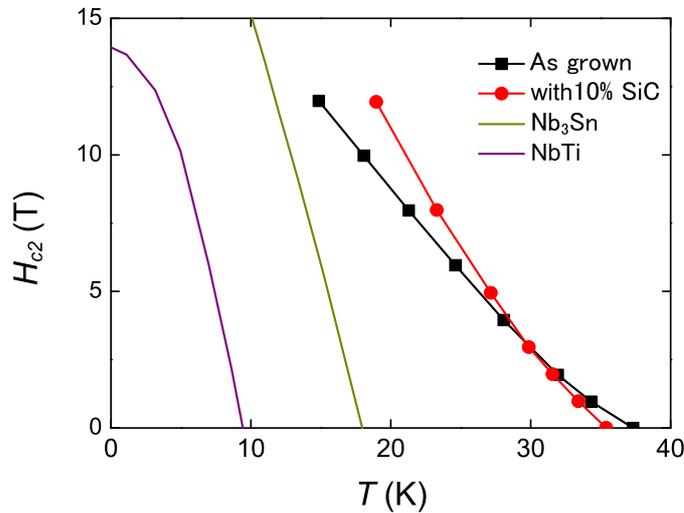


Fig.1.5.5 Upper critical magnetic field (H_{c2}) versus Temperature (T) for MgB_2 , MgB_2 with SiC, NbTi and Nb_3Sn superconducting wires [110].

1.5.5 鉄系超伝導線材

鉄系超伝導線材は現在 11 系, 122 系, 1111 系において線材開発が報告されている。11 系 [115] の超伝導線材ではシース材として Fe を採用し, その内部に SeTe の合金を詰める事によって超伝導線材がえられた [116]。従来, 超伝導線材のシース材には内部の物質と反応しないものを選択するが, 意図的にシース材と反応を促し, 適切な温度で焼結する事によって Fe との良好な界面を築く事ができる。この時得られた臨界電流密度は自己磁場中で 12.4 A/cm^2 であり値としては小さいが, 多芯化などの工夫を加える事で現在では 1000 A/cm^2 まで上昇している [117]。

122 系における超伝導線材に関しては Ag をピン止め点としてわずかに添加する事によって比較的高い臨界電流密度を得ており, *in-situ* PIT 法を用いた $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 超伝導線材で 1200 A/cm^2 が観測された [118]。また *ex-situ* PIT 法においては $(Ba,K)Fe_2As_2$ で 10 KA/cm^2 という高い J_c が報告されている [13]。

1111 系の超伝導線材は, 本研究における報告がなされるまで *in-situ* PIT 法により作製されていた。シース材に関しても, Ta, Nb, Ti など [119] 様々な材料が試されたがなかなか良好な界面がえられず, Ag シースで初めて超伝導線材化に成功した [120]。また, 比較的高い異方性を利用した超伝導テープでは 2700 A/cm^2 の J_c が報告されている [121]。本研究において初めて *ex-situ* PIT 法を用いた 1111 系超伝導線材の作製が可能になったが, その結果は第五章で報告する。ここで得られている鉄系超伝導線材の J_c はまだまだ他の

線材に対して小さい値であるが, Table. 1.5.1 からわかるように, Sm-1111 系自体は高い H_{c2} と高い不可逆磁場 H_{irr} を有しており, 高磁場下で高特性を有する超伝導マグネットへの応用が期待されている. Nb_3Sn と $NbTi$ 超伝導線材の J_c , また $SmFeAs(O,F)$ 単結晶における J_c , これらを比較したグラフを Fig. 1.5.6 に示す. また超伝導線材の応用上重要となる不可逆磁場の温度特性を Fig. 1.5.7 に示す.

Table 1.5.1 Material comparison [122, 123].

material	T_c (K)	H_{c2} (T)	H_{irr} (T)	J_c (A/cm ²)
Nb-Ti	9	12 (4 K)	10.5 (4 K)	4×10^5 (5 T)
Nb_3Sn	18	27 (4 K)	24 (4 K)	$\sim 10^6$
MgB_2	39	15 (4 K)	8 (4 K)	$\sim 10^6$
Y-1111	92	$\gg 100$ (4 K)	5-7 (77 K)	$\sim 10^7$
Bi-2223	108	$\gg 100$ (4 K)	0.2 (77 K)	$\sim 10^6$
Sm-1111	55	$\gg 100$ (4 K)	40 (15 K)	$\sim 10^6$

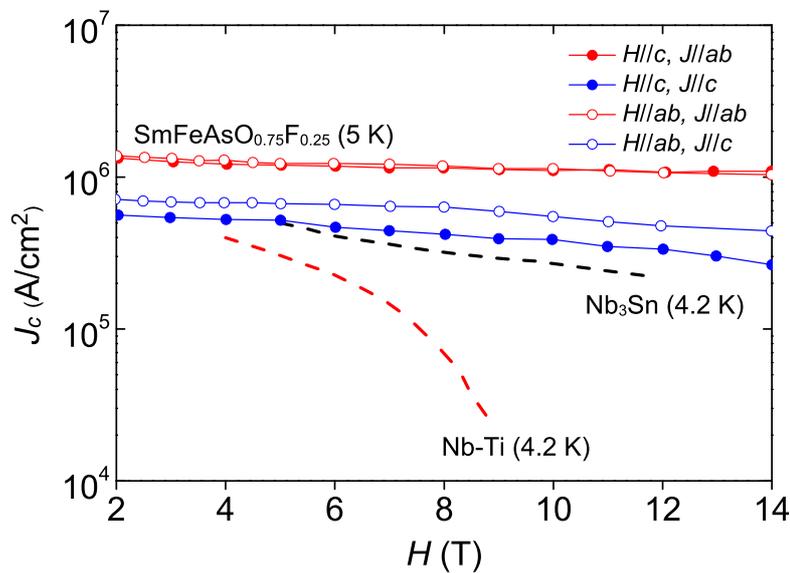


Fig.1.5.6 Critical current density (J_c) versus magnetic field (H) for $NbTi$, Nb_3Sn superconducting wires and $SmFeAs(O,F)$ single crystal [110, 122]. (H. Kumakura, P. J. W. Moll *et al.*)

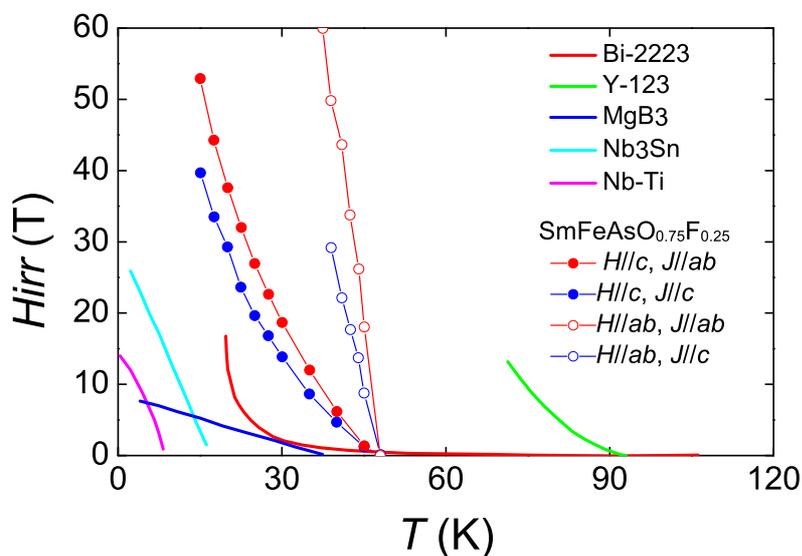


Fig.1.5.7 Irreversibility field (H_{irr}) versus temperature (T) for NbTi, Nb₃Sn, MgB₂, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} , YBa₂Cu₃O_{7- δ} bulks and SmFeAs(O,F) single crystal [122,123]. (P. J. W. Moll *et al.*, D. Larbalestier *et al.*)

1.6 研究動機

SmFeAsO_{1-x}F_x は他の超伝導物質と比べても T_c , H_{c2} が比較的高く、高磁場中で使用する超伝導線材として期待されている物質である。しかし、SmFeAsO_{1-x}F_x は酸素とフッ素を含む混合アニオン系であり、この物質を単相で得るための条件出しは非常に難しい。様々なグループで SmFeAsO にフッ素をドーピングした試料が作製されているが、合成時に生じる不純物を取り除く事は容易ではなく、正しいフッ素置換量を記述しているかは、慎重に取り扱われなければならない。現在でも、混合アニオン鉄系超伝導体は単相で均一に十分なフッ素置換を行う事が非常に難しく、この系における一つの問題として挙げられる。また、この混合アニオン鉄系超伝導体では、*in-situ* PIT 法を用いた超伝導線材は早々に報告されたが、*ex-situ* PIT 法においては、報告されない状態が続いていた。これはたまたま研究されていなかっただけなのか、それとも *ex-situ* PIT 法では混合アニオン系における超伝導線材が作製できない原因が存在するのか、当初はそれすらわからない状態であった。そこで実際に、本研究に着手する以前の研究では、従来の *ex-situ* PIT 法を用いて混合アニオン鉄系超伝導線材の作製を試みたが、超伝導特性を得る事は出来なかった。本研究の第三章を通して、この混合アニオン鉄系超伝導体では *ex-situ* PIT 法に必要な工程である再焼結時に、その一部がフッ素を含む不純物に分解されて、超伝導特性が格段に劣化する事が明らかになった。この劣化のために、従来の方法では *ex-situ* PIT 法におけ

る超伝導線材の作製は不可能である事がわかり、この問題を解決するために、混合アニオン鉄系超伝導体において、熱処理時のフッ素の挙動を解明する必要があった。これを明らかにする事で、その解決方法を模索し、結晶内部で十分なフッ素を取り込むような新たな手法を生む事ができれば、より高い特性を有する混合アニオン鉄系超伝導線体を得られるだけでなく、混合アニオン鉄系超伝導体における新たな元素置換法の可能性を広げる事となる。さらには、従来不可能であった *ex-situ* PIT 法を用いたこの超伝導線材の作製が可能になり、混合アニオン鉄系超伝導線材開発の起点を設ける事ができる。

1.7 研究目的

混合アニオン鉄系超伝導体のバルク形状における超伝導特性の向上を狙って、この物質の酸素サイトに置換されるフッ素の置換機構を解明し、より均一に高いフッ素置換量を可能にするため、バインダーを用いた新たな手法、反応性固相バインダー法を実現する。さらに、この手法を取り入れる事で、混合アニオン鉄系超伝導体では未だに実現されていない *ex-situ* PIT 法を用いた超伝導線材の作製を行い、この超伝導線材が混合アニオン鉄系超伝導線材開発の起点となる事を目指す。

1.8 本論文の構成

本論文における構成を以下に示す。

第二章では、本研究で用いた測定装置の原理や実験手法、また解析に用いた諸理論について記述する。第三章では、本研究で採用した鉄系超伝導物質 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の作製方法及びその物性特性を評価し、そこで得られたサンプルに再焼結処理を加える事で生じる物性変化から、熱処理時におけるフッ素の振る舞いを調べる。第四章では、再焼結時に生じる超伝導特性の劣化を改善する方法として、高フッ素濃度の混合アニオン鉄系超伝導体を合成する反応性固相バインダー法を確立する。第五章では、反応性固相バインダー法を用いて、*ex-situ* PIT 法を適用した混合アニオン鉄系超伝導線材を作製し、それを評価する。第六章では、熱拡散反応より生じる $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と金属シース材の組成分布の変化から *ex-situ* PIT 法に最適なシース材の探索を行う。第七章で本研究で得られた知見をまとめる。

第 2 章

実験手法及び諸理論

本章では本研究で使用した実験装置や実験方法また解析時に使用したモデル等の説明を行う。

2.1 Powder In Tube (PIT) Method

金属系の超伝導物質と異なり、銅酸化物超伝導物質や鉄系超伝導物質は延性・展性はほとんどないので、バルク形状のものから線材へと引き延ばす事ができない。そこで、これらの超伝導物質を線材化する時の方法として、PIT 法が考案された。この PIT 法には *in-situ* PIT 法と *ex-situ* PIT 法の 2 種類の方法がある。

2.1.1 *In-situ* PIT 法

Fig. 2.1.1 に *in-situ* PIT 法のフローチャートを示す。超伝導物質を作製するための原料粉末をシース材として用いる金属管の中に詰め、それを圧延・線引きする事で細線化する。ここで得られた線材を熱処理し、シース材の内側で超伝導体の合成を行う。

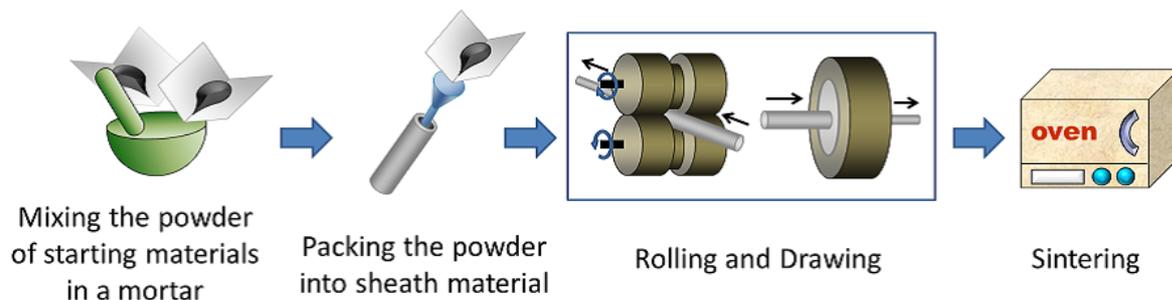


Fig.2.1.1 Flowchart for *in-situ* PIT Method.

2.1.2 *Ex-situ* PIT 法

Fig. 2.1.2 に *ex-situ* PIT 法のフローチャートを示す. この方法では *in-situ* PIT 法にさらに一つ工程が加わる事になる. 原料粉末を使って, 一度超伝導物質を合成し, それを粉末化しシース材の中に詰める. 先ほどと同様にこれを圧延・線引きする事によって細線化し熱処理をして内部の超伝導粉末を焼き固める.

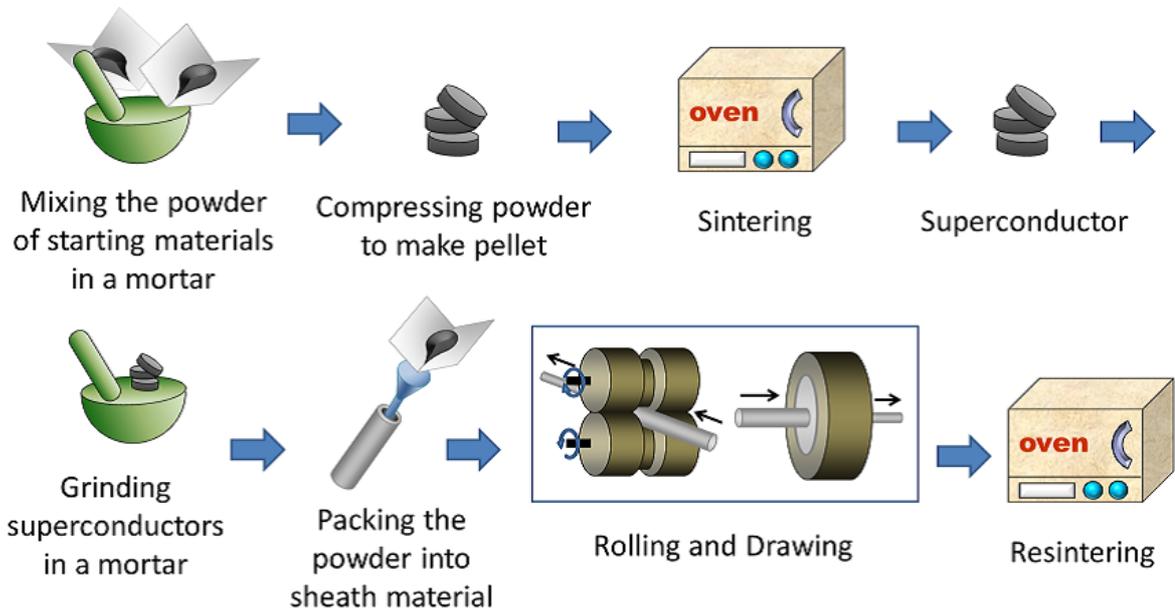


Fig.2.1.2 Flowchart for *ex-situ* PIT Method.

2.2 試料作製方法

2.2.1 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

使用する原料を Table. 2.2.1 に示す. また, Fig. 2.2.1 に目的物質を得るために採用した合成経路を示す [124]. 単体の Sm, Fe, As をそれぞれモル比で 1:3:3 と 2:3:3 に秤量し, 石英管に真空封入して焼成する. この時の熱処理条件は Fig. 2.2.2 と Fig. 2.2.3 に示す. 熱処理によって Fe と Sm の様々な砒化物で構成された混合粉末が得られる事となる. ここでは, どの化合物が何 % 合成されたのかは重要ではなく, 混合粉末内の元素組成がトータルとして, Sm:Fe:As = 1:3:3 と 2:3:3 となっている事が重要である. 得られた Sm:Fe:As = 1:3:3 の混合粉末を 133 粉末, Sm:Fe:As = 2:3:3 の混合粉末を 233 粉末と名づけ, 本書では以後そのように記述する.

Table 2.2.1 Details of starting materials.

material	manufacturing company	pure grade
Sm	Nilaco	99.9 wt.%
Fe	Ko-jundo Chemical	99.9 wt.%
As	Ko-jundo Chemical	99.9999 wt.%
Sm ₂ O ₃	Rare Metallic Co. Ltd	99.99 wt.%
SmF ₃	Rare Metallic Co. Ltd	99.99 wt.%

原料の一つに Sm₂O₃ 粉末が含まれるが、希土類の酸化物 Ln₂O₃ は空気中の水分を吸着して Ln(OH)₃ を一部生成するので [125], Sm₂O₃ に関しても不純物として含まれている Sm の水酸化物を取り除く必要がある。この粉末をるつぼに入れて、高温で熱処理した後、乾燥シリカゲルが充填された容器に密封して数時間放置し Sm(OH)₃ を除去する。熱処理条件を Fig. 2.2.4 に示す。SmF₃ に関しては購入した粉末をそのまま使用し、アルゴン雰囲気中で 133 粉末, 233 粉末, Sm₂O₃ 粉末, SmF₃ 粉末を化学量論比に基づき SmFeAsO_{1-x}F_x となるように秤量する。これらの粉末を良く混合したのち、ペレット状にして二次焼成を行った。その時の熱処理条件を Fig. 2.2.5 に示す。便宜的に 133 粉末を Sm₃Fe₃As, 233 粉末を 2Sm₃Fe₃As とすると化学反応式は (2.1) 式となる。また、フッ素が部分置換されていない母相を作成する時の化学式は (2.2) 式であらわされる。本研究では母相である SmFeAsO とこの酸素サイトに 8 % のフッ素を置換した SmFeAsO_{0.92}F_{0.08} の作製を行う。本書ではこの SmFeAsO_{0.92}F_{0.08} の試料を as grown sample として表記する。



2.2.2 再焼成サンプル

2.2.1 で合成した SmFeAsO_{0.92}F_{0.08} をバルク状態のまま 900 °C で 40 時間焼成し、熱処理のみを加えたサンプルを再焼成サンプル (Resintered as grown sample) と呼ぶ。この試料を用いて、再焼結のみによる混合アニオン鉄系超伝導体への影響を調べる。Fig. 2.2.6(A) に作製手順をまとめた。

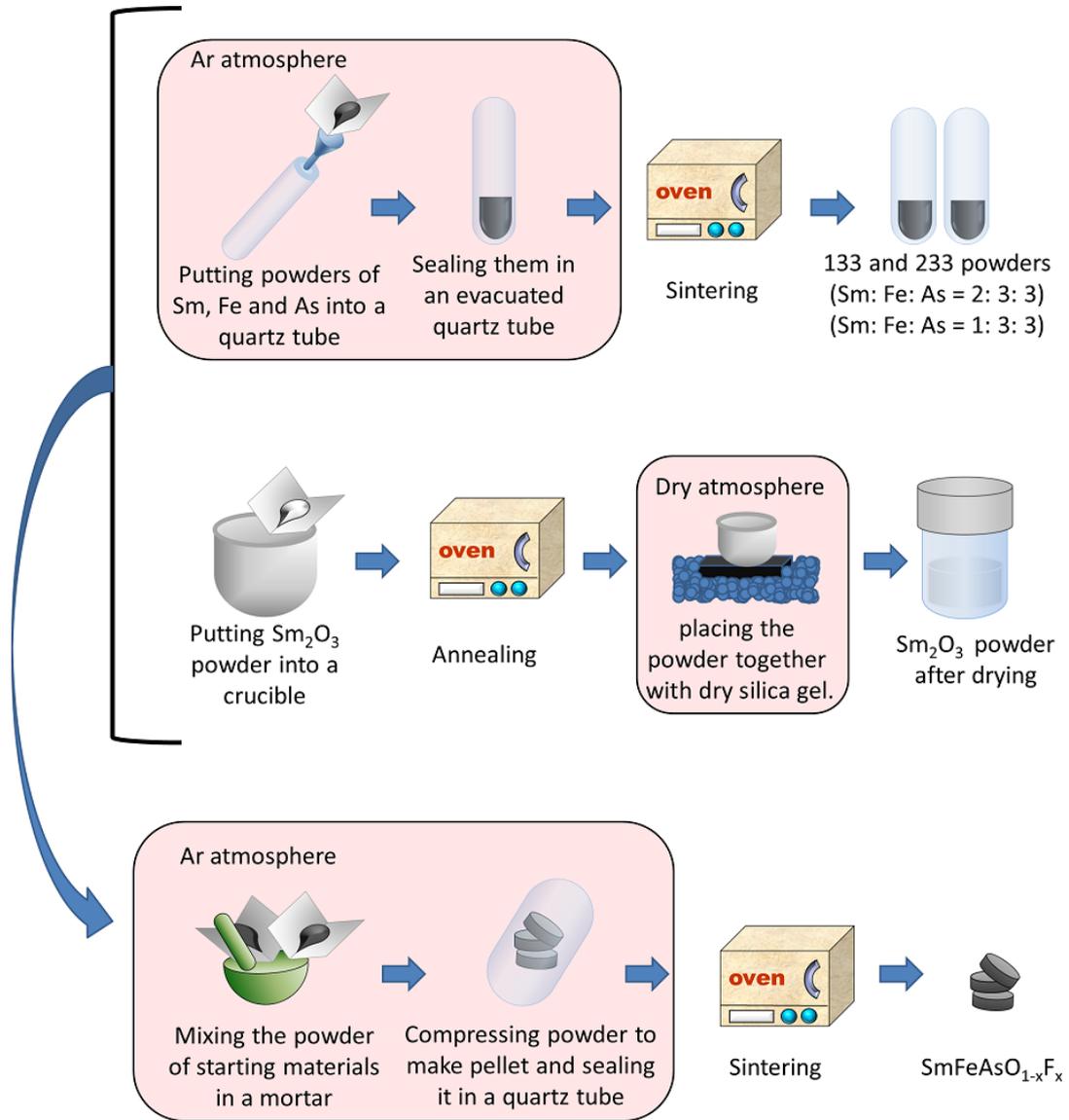
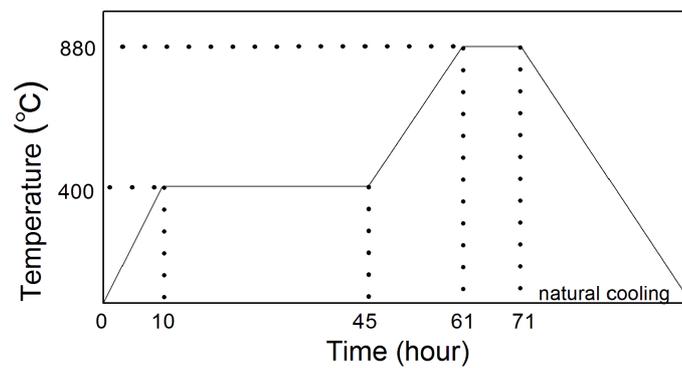
Fig.2.2.1 Flowchart for synthesizing $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ bulk sample.

Fig.2.2.2 Heat treatment condition of 133 powder.

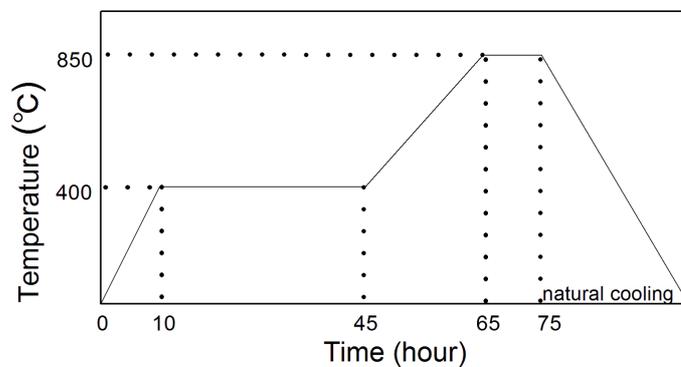
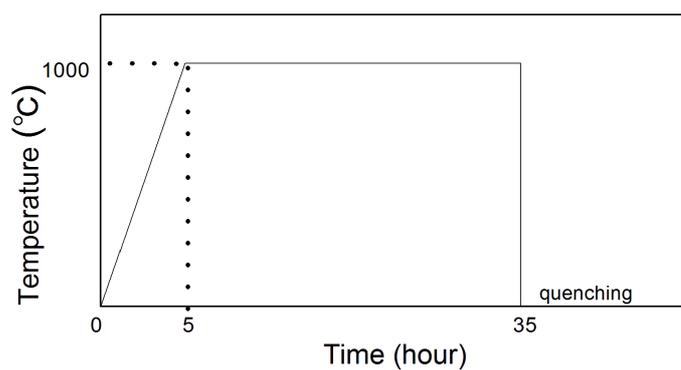
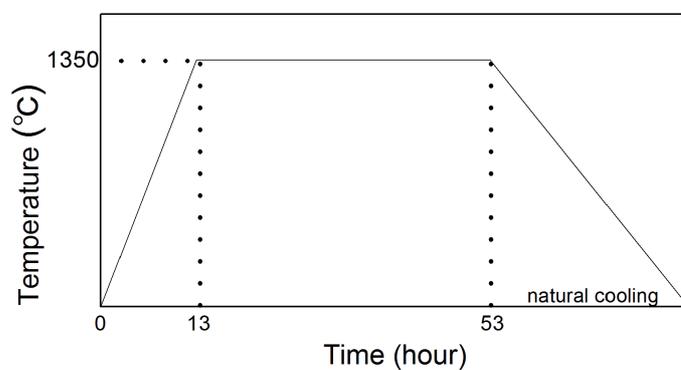


Fig.2.2.3 Heat treatment condition of 233 powder.

Fig.2.2.4 Heat treatment condition of Sm₂O₃ powder.Fig.2.2.5 Heat treatment condition of SmFeAsO_{1-x}F_x.

2.2.3 粉末化サンプル

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を粉末状にして、金属シース内に充填し、圧延して得られるサンプルを粉末化サンプル (As grown powder sample) と呼ぶ。焼結されていないため、熱処理時に生じる物性の変化は無視できる。Fig. 2.2.6(B) に作製手順をまとめた。

2.2.4 再焼結サンプル

再焼結サンプル (Resintered sample) は得られた $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を粉碎したのち、再焼結して得られる。この工程で超伝導特性がどのように変化するかを調べる。またこの工程は *ex-situ* PIT 法を用いる上で必ず必要となるため、高性能な超伝導線材を作製するには、この操作を加えた上で高い超伝導特性を維持していなければならない。これらの再焼結時の熱処理条件は 800 °C でそれぞれ 2 時間、10 時間、40 時間と、900 °C で 40 時間、1000 °C で 40 時間である。Fig. 2.2.6(C) に作製手順をまとめた。

2.2.5 バインダーサンプル

再焼結を行う際、超伝導粒子間に生じるウィークリンクを解消するには適切な温度での熱処理が必要となるが、第 3 章で、この熱処理によって $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が分解され、結晶内でのフッ素濃度の減少が明らかになる。この問題を解決するために、フッ素を含む化合物をバインダーとして試料に混入し、熱処理を行う。これによって不純物への分解を抑制し、再度 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相の生成を促す。このようにして得られるサンプルをバインダーサンプル (Resintered sample with binder) と呼ぶ。Fig. 2.2.6(D) に試料作製手順を示し、以下に本研究で用いたバインダーについてそれぞれまとめる。

SmF₃ 粉末

SmF₃ 粉末をバインダーとして用いる。まず、2.2.1 と同様の方法で $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を合成し、出来上がった超伝導物質を Ar 雰囲気中で粉碎する。ここに、バインダーとして SmF₃ 粉末をモル比で 5 % となるように混入する。これらを乳鉢でよく混ぜ合わせペレット状に成形し、石英管に真空封入した後、950 °C で 40 時間焼結を行い、SmF₃ 粉末をバインダーとする試料を得た。

SmF₃ 粉末と FeAs 粉末

SmF₃ 粉末と FeAs 粉末をバインダーとして用いる。この試料に関しては、バインダーの量を 3 種類に分けて作製する。まず、2.2.1 と同様の方法で $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を合成

し、出来上がった $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を Ar 雰囲気中で粉砕する。そこに SmF_3 粉末と FeAs 粉末をモル比でそれぞれ 5 %, 10 %, 15 % 混入し、乳鉢でよく混ぜ合わせる。これらをペレット状に成形して、石英管に真空封入し、950 °C で 40 時間焼結を行い、 SmF_3 粉末と FeAs 粉末をバインダーとする試料を得た。

SmF₃ 粉末と 233 粉末

SmF_3 粉末と 233 粉末をバインダーとして用いる。この試料に関しては、再焼結する熱処理温度を 4 種類に変化させて作製した。まず、2.2.1 と同様の方法で $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を合成する。出来上がった $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を Ar 雰囲気中で粉砕して、 SmF_3 粉末と 233 粉末をモル比で 5 % 混入し、乳鉢でよく混ぜ合わせる。これらをペレット状に成形して、石英管に真空封入し、それぞれ 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C で 40 時間焼結を行い、 SmF_3 粉末と 233 粉末をバインダーとする試料を得た。

2.2.6 超伝導線材

Fig. 2.2.7 に試料作製方法の手順を示す。まず、 $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を作製し、Ar 雰囲気中で超伝導物質を粉砕しバインダーを混入する。先行研究から、[119–121, 126, 127] *in-situ* PIT 法における作製では Ag シースと超伝導コアとの接触界面が良好である事がわかっていたので、*ex-situ* PIT 法においても超伝導コアとの接触部分には Ag を採用した。Fig. 2.2.8 の (a) に示すように、鉄のシース材料に銀のチューブを挿入し、Ag/Fe シースとして、その中に超伝導粉末を充填した。この棒状のサンプルを溝ロールに通して圧延し、幅 2.2mm の四角柱状のワイヤーへと成形する。得られたワイヤーは長さ 1.5 cm 程度にカットして石英管に真空封入し、熱処理を施して線材状のサンプルを得た。この線材の断面図とその拡大図を Fig. 2.2.8 の (b), (c) に示す。

2.2.7 Structure-enveloped-by-metal sample (SEMS)

混合アニオン鉄系超伝導体のシース材として Ag, Cu, Fe, Ni, Ta, Nb, Cr, Ti 金属との拡散反応を調べた。超伝導コアとしては 2.2.1 と同様の方法で作製した $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の多結晶試料を使用した。この多結晶試料を直方体状に成形し、それぞれ Cu, Fe, Ni, Ta, Nb, Cr, Ti の金属粉末で覆いそれをペレット状に圧縮し、石英管に真空封入して 1000 °C で 20 時間の熱処理を行った。ダイヤモンドカッターで得られたペレットを切断し $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ とシース材金属の断面を研磨した。この工程を経たサンプルを Structure-enveloped-by-metal sample (SEMS) と呼ぶ事とする。Fig. 2.2.9 に最終的に作製される SEMS の模式図を示す。また、Ag に関しては融点が

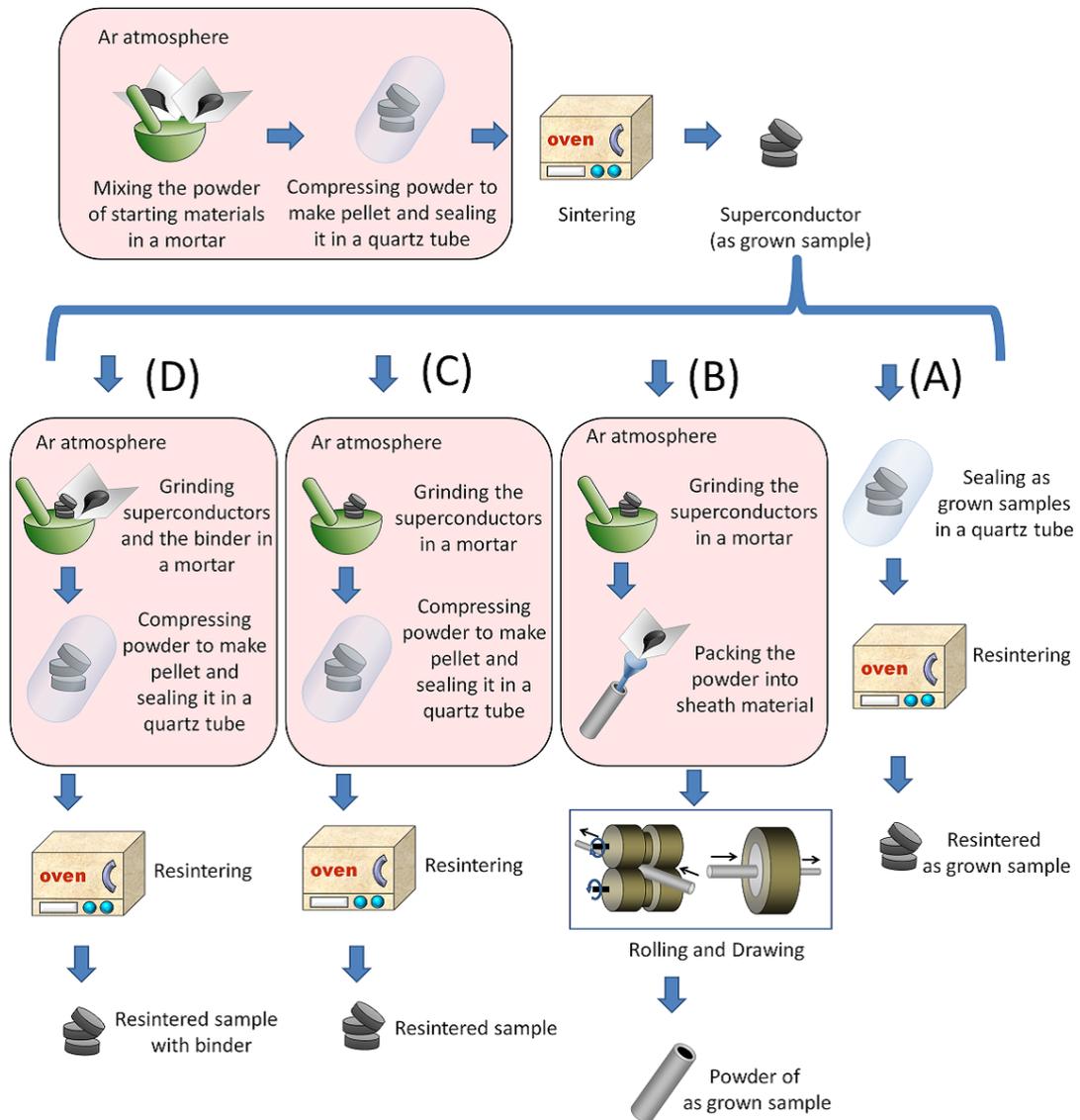
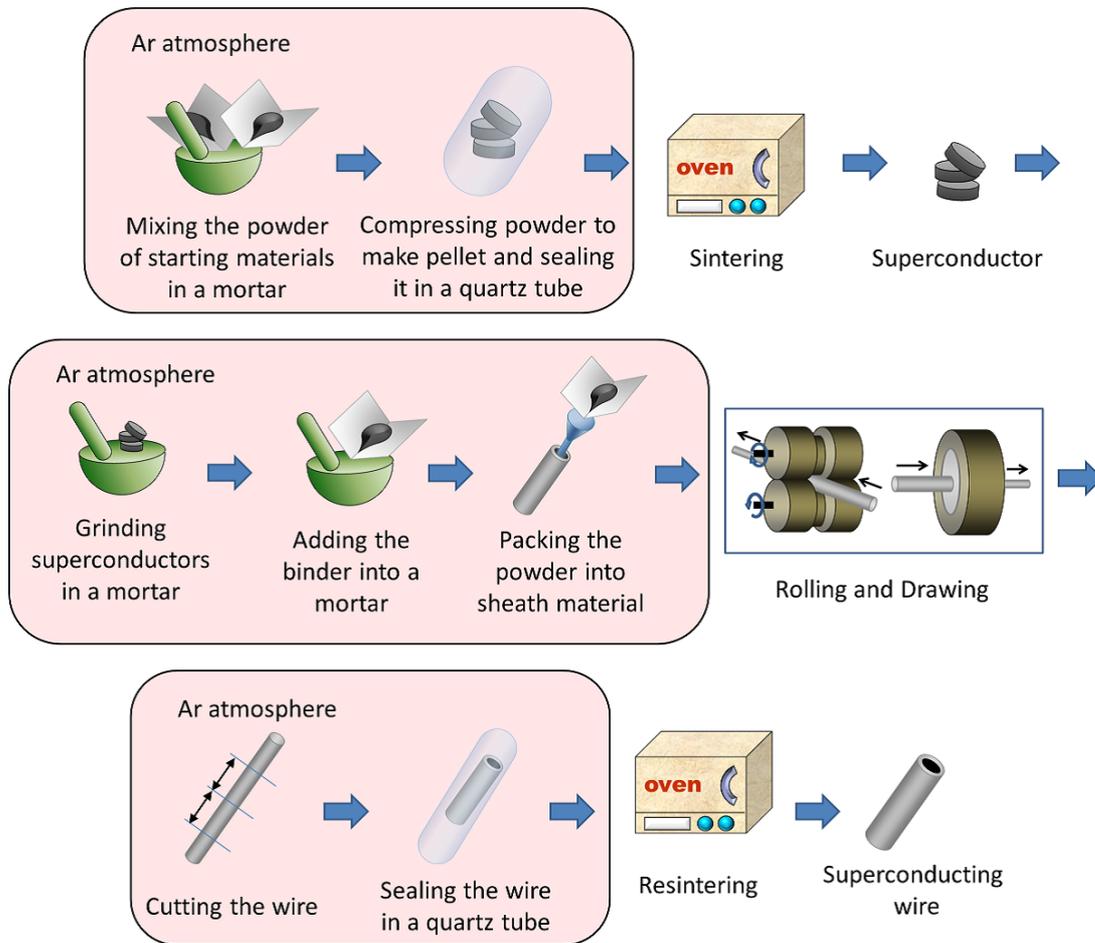


Fig.2.2.6 Flowchart for synthesizing resintered as grown sample, powder of as grown sample, resintered sample and resintered sample with binder.

1000 °C 以下であるので、同じ方法で SEMS を作製する事はできなかった。そこで、2.2.6 で作製した、900 °C で 4 時間と 930 °C で 40 時間焼結したそれぞれ 2 種類の超伝導線材の断面を SEMS と同様に研磨し、熱拡散の様子を調べた。本書では 4 時間焼成したサンプルを Ag1, 40 時間焼成したサンプルを Ag2 として記述する。この超伝導線材の断面は Fig. 2.2.8 に示している通りの構造である。

Fig.2.2.7 Flowchart for fabricating $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconducting wire.

2.3 粉末 X 線回折 (XRD)

2.3.1 結晶相同定

粉末 X 線回折装置には株式会社リガクの RINT2000 を用いた。この装置はブラッグブレクターノの集中法光学系 [128] を採用しており、この方法では平板試料を使用せざるえないため入射幅が広がる低角側に向かうほどわずかな誤差が生じるという問題はあるが、現在実験室系では最も広く使われている測定系である。内部構造を Fig. 2.3.1 に示す。

粉末 X 線回折測定は、波である X 線の回折現象を利用して未知物質の結晶構造の決定や既知物質の同定に利用されている手法である。Fig. 2.3.2 で示されるように、結晶は面間隔 d の格子面を持ち、 θ の角度で波長 λ の X 線が入射してくるとき、格子面の第一層で反射した X 線と第二層で反射した X 線の間には $2d \sin \theta$ の行路差を生じる。この行路差が波長の整数倍に等しい時、反射 X 線は互いに強度が強くなり、以下のような Bragg の条件

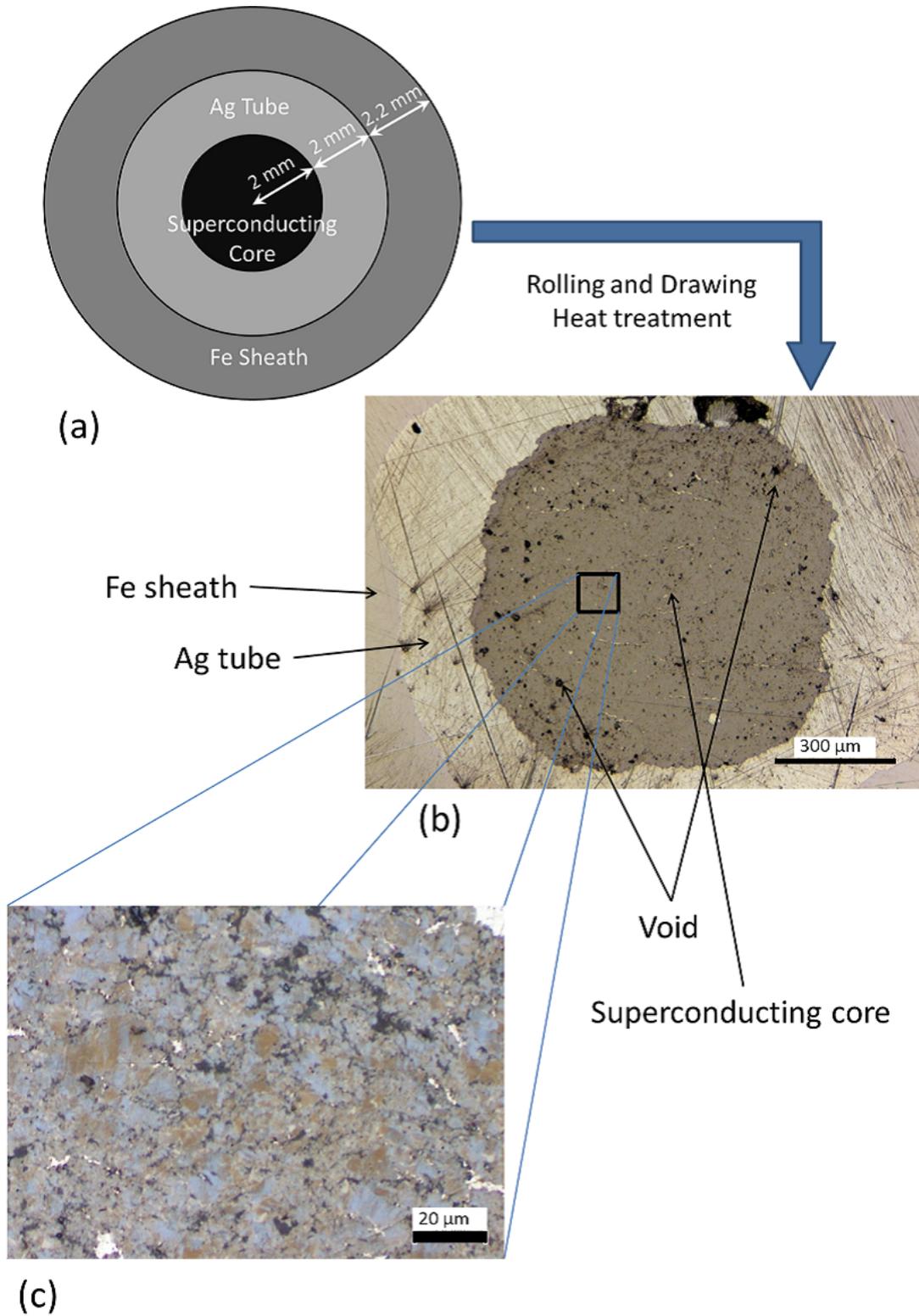


Fig.2.2.8 (a) shows a diagram of cross section of superconducting wire before rolling and drawing. (b) and (c) show images of cross section of superconducting wire after annealing.

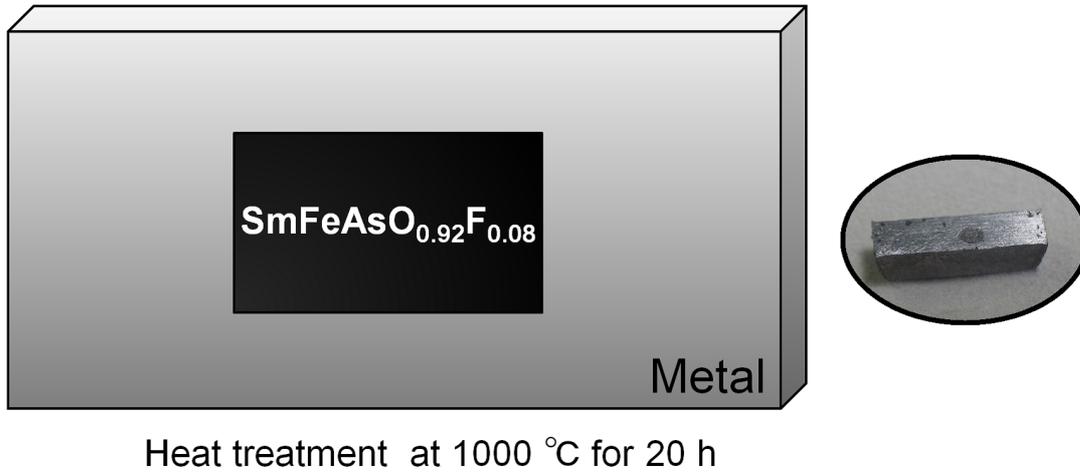


Fig.2.2.9 Schematic configuration of SEMS.

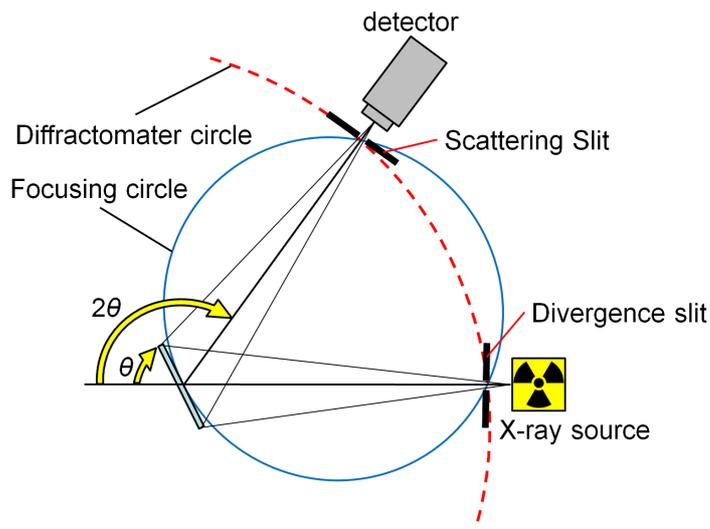


Fig.2.3.1 Illustration diagram of Bragg-Brentano-type diffractometer.

式として表される.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

このとき, θ をブラッグ角, n は整数で反射の次数である. また, $n = 1$ の場合を 1 次反射, $n = 2$ の場合は 2 次反射とよび, 格子面のミラー指数 (hkl) が既知の場合は (hkl) 面からの反射とよぶ.

ミラー指数 (hkl) が示す面間隔 d_{hkl} はその結晶の格子定数と晶系がわかっているならば簡単に計算できるので, X 線を結晶に照射した時, その格子の面間隔が回折角 θ を決めている. 特定方向に回折波が観測されるのは, 原子配列の周期性に基づく格子面の周期 d に

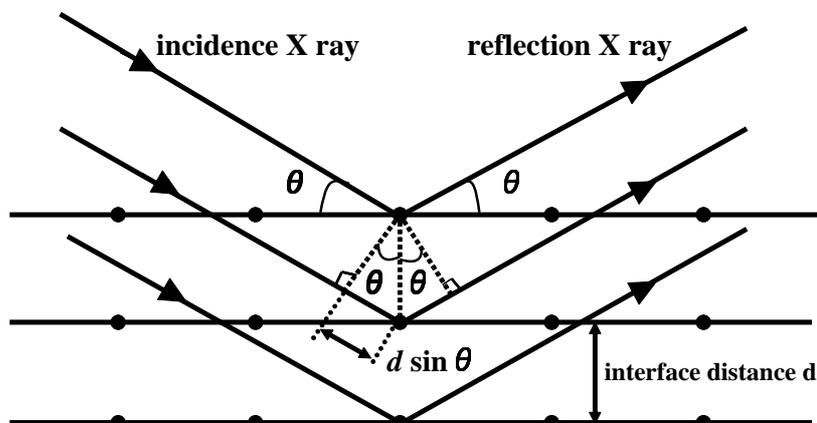


Fig.2.3.2 Bragg's law.

よって、同じ位相の散乱波が干渉した結果である。

また、X 線回折測定における回折強度は原子の熱振動を無視すれば以下の式であらわされる。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.4)$$

単位格子中に散乱能 f_j を持つ N 個の原子が含まれており、それぞれの原子の座標が (x_j, y_j, z_j) である。ここで $F(hkl)$ は結晶構造因子で積分強度を $I(hkl)$ とすると以下の式で関係付けられる。

$$|F(hkl)|^2 = sI(hkl) \quad (2.5)$$

s は尺度因子であり装置や実験条件に依存する比例定数である。この式より回折強度が原子の種類や配列によってきまる事がわかる。

本研究では、使用した試料の理論的な回折データと実際に観測した回折データと比較する事で、不純物の有無を確認し、異相の特定や結晶相の同定を行った。また、ピーク位置からは格子定数の導出を行い、フッ素置換量について議論した。

2.3.2 結晶子サイズの解析

シェラーの式^{*1}を用いれば、粉末 X 線回折ピークの線幅から結晶子の大きさを評価する事ができる。ここで結晶子の大きさとは粒子の大きさとは異なる。これらの違いを Fig. 2.3.3 に示す。

^{*1} 得られた回折線幅が結晶子の大きさのみに起因し、結晶子の大きさは全て均一であるとする仮定を必要とする。

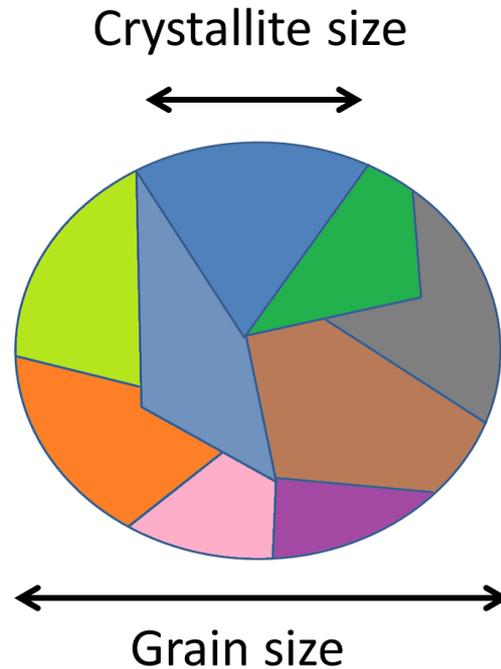


Fig.2.3.3 Difference between grain size and crystallite size.

X 線回折では通常、結晶の大きさと言う場合、回折線幅をブロードにする因子と関わりを持つ大きさを示すので、結晶子の大きさを指す。シェラーの式を以下に示す [129].

$$B_{re} = \frac{K\lambda}{t_s \cos \theta} \quad (2.6)$$

あるいは,

$$t_s = \frac{K\lambda}{B_{re} \cos \theta} \quad (2.7)$$

ここで B_{re} は結晶のサイズによる線幅の広がりでありラジアン単位で表す。以下のようにしてこの式は導出できる。

ブラッグ角 θ_B に対してわずかに大きい角 θ_1 とわずかに小さい角 θ_2 が結晶の全厚さ t_s について以下の行路差を持つとする。この時、面間隔 d と t_s には $t_s = md$ の関係がある。

$$2t_s \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (2.8)$$

$$2t_s \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (2.9)$$

λ は X 線の波長である。これらの式を引き算して変形すると、(2.10) 式、(2.11) 式が得られる。

$$t_s(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (2.10)$$

$$2t_s \cos \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \sin \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} = \lambda \quad (2.11)$$

近似的に $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$ であり、次式の近似関係も成り立つ。

$$\sin \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \quad (2.12)$$

これらを (2.11) 式に代入すると (2.13) 式が得られる。

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\lambda}{t \cos \theta_B} \quad (2.13)$$

$\theta_1 - \theta_2 = B_{re}/K$ として結晶のサイズによる回折線幅の広がり θ_1, θ_2 の差をシェラー定数 K によって関係づける*2。最終的にシェラーの式, (2.7) 式が得られる。

また実測の回折線幅を B_{obs} とすると、ここには結晶サイズの線幅の広がりだけでなく、装置による線幅の広がり b_{off} を含む*3。

$$B_{obs}^2 = B_{re}^2 + b_{off}^2 \quad (2.14)$$

2.3.3 格子歪みの解析

回折線幅の広がりには結晶子サイズによる広がり θ_1, θ_2 と装置による線幅の広がり以外に、格子の不均一歪みに起因する広がり b_{off} が存在する。多結晶体などは隣接結晶子間でその影響を受けたり、バルク試料などは粉末化の際などに同一結晶子内でも場所によって異なる大きさの歪みを受ける。この歪みに起因して面間隔がランダムに変化すると、回折の総和であるピークが広がる事になる。 hkl 面の平均面間隔を $\langle d_{hkl} \rangle$ として、面間隔 d_{hkl} の平均値からのズレを $\Delta d_{hkl} = d_{hkl} - \langle d_{hkl} \rangle$ と定義すると、ブラッグの条件式を θ で微分して次の式を得る。

*2 シェラー定数は結晶の大きさをどのように定義するか、どのように線幅の広がり B_{re} を定義するか [130], 強度をどのような近似で求めるかによって変わってくる値である。ラウエ関数の半値全幅を B_{re} とするとき $K=0.89$ を用い、ラウエ関数の積分幅を用いる時は $K=1$ を用いる。又、ラウエ関数をガウス型関数で近似的に使用しガウス型関数の半値全幅を使用する時は $K=0.94$ を用いる。しかし、実際の測定で観測されるサイズ広がり B_{obs} の形状はラウエ関数やガウス型関数とことなる形状を取るのではどの値を使用しても、論理的な整合はとりづらい。

*3 ここでは 実測の回折ピーク形状も装置による線幅の広がりもガウス型関数で表せるとしている (2.14) 式のような。また、 $B_{obs} = B_{re} + b_{off}$ とした場合はローレンツ型関数で表せるとした場合に限る。

$$\Delta 2\theta = -\frac{2\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \tan \theta \quad (2.15)$$

面間隔のズレの相対値 $\eta = \Delta d_{hkl} / \langle d_{hkl} \rangle$ が hkl によらず一定の確率分布に従うとする。

$$|\Delta 2\theta| = 2|\eta| \tan \theta \quad (2.16)$$

の関係が導かれる。

ここで結晶子サイズによる回折線幅の広がりを B_1 、格子の不均一歪みに起因する回折線幅の広がりを B_2 とすると、線幅の広がりは (2.17) 式で与えられる。これを変形して (2.18) 式を得る。(2.18) 式で $y = B_{re} \cos \theta$, $x = \sin \theta$ とする直線を考えて時、その傾きが不均一歪みに対応しており、 y 切片から結晶子サイズを求める事ができる。このようにして不均一歪みと結晶子サイズを調べる方法を、Williamson-Hall の方法 [131] と呼ぶただし、ここでは結晶子サイズ、格子歪みによる線幅の広がりをローレンツ型関数で近似している。

$$B_{re} = B_1 + B_2 = \frac{K\lambda}{t_s \cos \theta} + 2\eta \tan \theta \quad (2.17)$$

$$B_{re} \cos \theta = \frac{K\lambda}{t_s} + 2\eta \sin \theta \quad (2.18)$$

また、(2.18) 式は、回折ピークの広がりがガウス関数型で近似できる場合、(2.19) 式のようにならわす事ができる。

$$B_{re}^2 \cos^2 \theta = X^2 + Y^2 \sin^2 \theta \quad (2.19)$$

この場合は、縦軸に $B_{re}^2 \cos^2 \theta$ 、横軸に $\sin^2 \theta$ をプロットする時、傾きが不均一歪みを表すパラメータとなり、 y 軸切片が結晶子のサイズを表す事となる。結晶子のサイズは数 μm 程度の大きさになってくると、結晶子サイズの影響による線幅の広がりはほぼ無視する事ができる*4。

装置に由来する線幅の広がりを差し引くために、標準試料による補正を行う。標準試料には歪みが少なく、かつ粒子サイズが数 μm 程度の大きいものを使用する必要がある。Si 粉末標準試料 (RMS 640c, NIST) は粒子サイズがほぼ $4.1\mu\text{m}$ で統一されているのでこれを採用し補正を行った*5。Fig. 2.3.4 に Si による補正曲線を示す。

*4 $10\mu\text{m}$ 程度の結晶子にシェラーの式を適用すると、結晶子サイズによる線幅の広がりは 0.005 deg. 程度

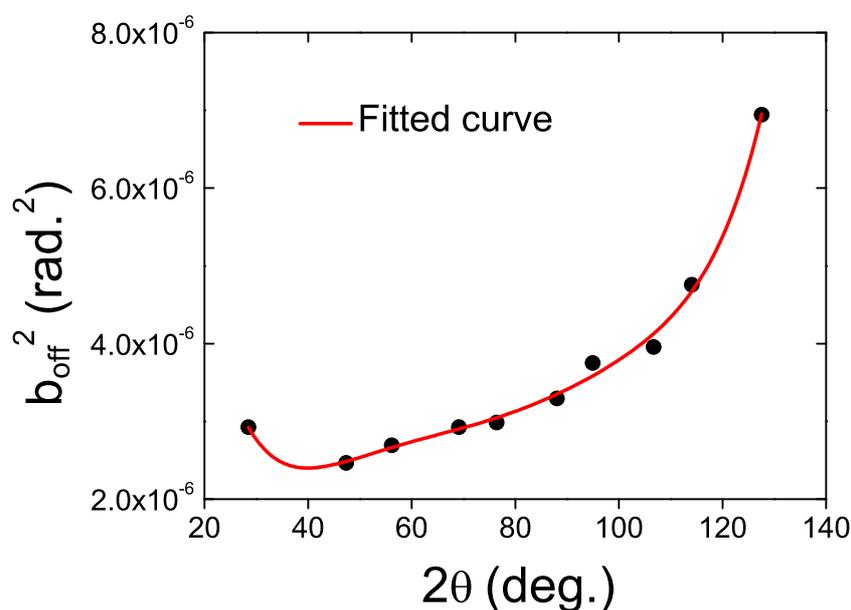


Fig.2.3.4 The square of instrumental broadening (b^2) as a function of 2θ . Red line denotes a fitted curve.

本研究では、各反射面のピークを擬フォークト関数でフィッティングし、得られた半値全幅 (Full-Width at Half Maximum, FWHM) に (2.18) 式を適用し、結晶子のサイズや粒間・粒子内で生じる不均一な歪みについて議論した。

2.4 輸送特性

2.4.1 電気抵抗率測定

本研究では低温装置として、4 K 程度までの冷却が可能である株式会社ナガセ産業の極低温冷凍装置 (PS11S 型クライオスタット) を使用し、輸送特性測定装置を自作した。この装置では電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率、また電界効果における電気抵抗率の変化を測定する事ができる。測定装置に用いた機器を Table. 2.4.1 にまとめる。

電気抵抗測定では 4 端子法を用いた。この方法は Fig. 2.4.1 のように試料に 4 本の端子を接続させる。外側の 2 本に電流源を直列につないで定電流を流し、内側の 2 本に電圧計を並列につないでその端子間での電圧降下を測定する。電流源と試料の閉回路には直列に電流計と抵抗 (1Ω) をつなぎ、定電流の値は電流計から読み取る。4 端子法は抵抗値の小さ

であり本研究で用いた XRD 装置の分解能を超える。

*5 装置由来の線幅の広がりを受光スリットなどによっても大きく変わるので、本研究では統一して 0.15mm の受光スリットを使用した

Table 2.4.1 Detail of instruments composing transport property measurements system.

Cooling Machine	NAGASE RDK-101D
Compression Machine	NAGASE CNA-11B
Turbo-molecular Pump	PFEIFFER VACUUM TSU 071E
Thermal Controller	LakeShore Temperature Controller 331
Temperature Sensor	LakeShore silicon diode DT-470-SD-12
Current Source	YOKOGAWA PROGRAMMABLE DC SOURCE 7651
Ammeter	KEITHLEY MULTI METER 2001
Voltmeter	KEITHLEY NANO VOLT METER 2182
Software	Lab View 8.5

い試料を測定する面で優れており、試料と端子を接続させるときに生じる接触抵抗は十分にインピーダンスが高い電圧計を使用する事で無視できる。また、特に低温測定の際に問題となる電圧端子とサンプル間に生じる熱起電力の影響は次のような操作で取り除く事ができる。(2.20) 式, (2.21) 式のように試料にかける電流の方向を反転させ、それぞれ熱起電力 V_0 を含む電圧降下を測定する。熱起電力は電流の方向によらないので (2.22) 式のようにこれを差し引き電気抵抗値を導出する。(2.23) 式を用いて中央の電極間距離 (l) と断面積 (S) から電気抵抗率を算出する。

$$V_+ = IR + V_0 \quad (2.20)$$

$$V_- = -IR + V_0 \quad (2.21)$$

$$R = \frac{V_+ - V_-}{2I} \quad (2.22)$$

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad (2.23)$$

本研究では、電気抵抗率測定に 4 端子法を用いて電極に金線を使用した。試料を適切な大きさにダイヤモンドカッターで成形して、金をスパッタリングで成膜し、そのうえに電極を銀ペーストで接触させた。これらの様子を Fig. 2.4.1 に示す。

本研究では測定温度領域において電気抵抗率の振る舞いをサンプルごとに比較し、低温における残留抵抗、超伝導転移点、 $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{zero})$, $T_c(\text{middle})$ の値を調べた。

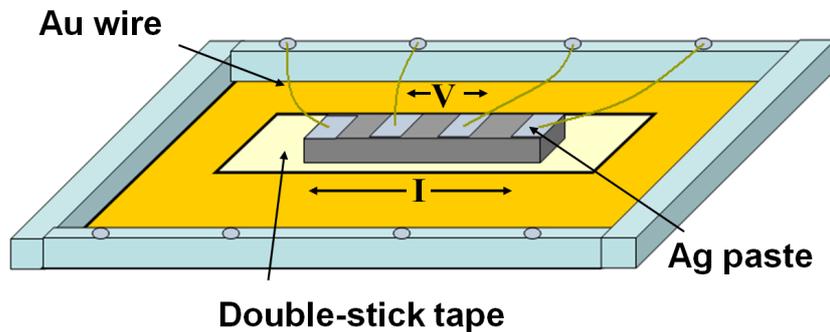


Fig.2.4.1 Illustration diagram of four-terminal method.

2.4.2 超伝導転移温度の定義

超伝導における $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{middle})$, $T_c(\text{zero})$ 評価は重要である。しかし、これらの定義には様々な方法が取られており統一されていない。本研究で用いる超伝導転移温度の定義を Fig. 2.4.2 に示す。

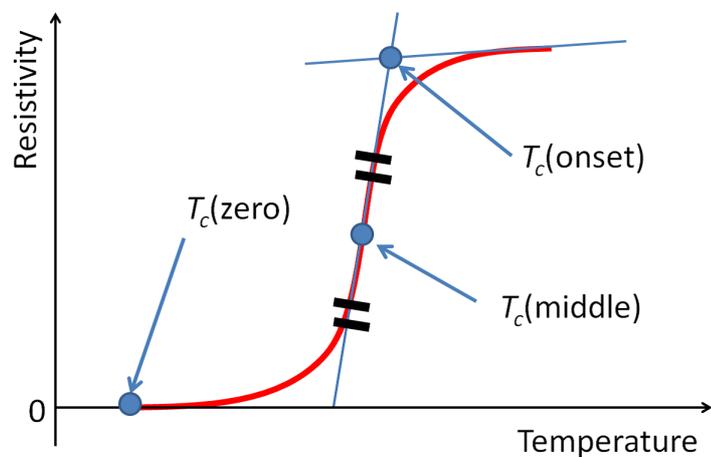


Fig.2.4.2 Definition of $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{middle})$ and $T_c(\text{zero})$.

2.4.3 輸送臨界電流密度 (Transport J_c)

臨界電流密度は超伝導線材の最も重要な評価基準である。この主な測定方法としては次の 4 つの方法が挙げられる。

1. 直流 4 端子法
2. 直流磁化測定法

3. 微小交流磁場重畳法

4. 第 3 高調波解析法

本研究では輸送臨界電流密度を調べるために直流 4 端子法を用いた。この方法を用いて測定した臨界電流密度を以後 Transport J_c と呼ぶ。Transport J_c を測定するために、液体ヘリウム中に入れた超伝導線材に一系列に電極を 4 本つなぎ、外側の端子に電流を印加し内側の 2 本で電圧変化を調べた。電流が臨界値を超えて抵抗が発生し電圧が上昇していく時、臨界電流値を決定する電圧の基準値には主に $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ や $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$ が使用されている。

本研究においては基準値を $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ に設定した^{*6}。この I - V 測定を 0 T ~ 15 T における外部磁場下で測定し、臨界電流の導出をおこなった。また、超伝導線材の断面図から超伝導コアの断面積を求めて臨界電流密度の磁場依存性を導出した。

2.5 磁気特性

2.5.1 超伝導体積分率

超伝導状態にある試料に外部磁場を印加する場合と、常伝導状態で外部磁場を印加してから超伝導状態にする場合で、これらどちらの場合においても超伝導内部の磁束密度はゼロになることが知られている [132]。これをマイスナー効果と呼ぶ^{*7}。磁束密度の定義より

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.24)$$

ここで磁束密度はゼロとなるので (2.25) 式のように、誘起される磁化が外部磁場を打ち消す事になる。磁化率は (2.26) 式で定義され、超伝能状態における磁化率は $\chi = -1$ である。

$$M = -H \quad (2.25)$$

$$\chi = M/H \quad (2.26)$$

1.2.8 で示したように、超伝導体には第一種超伝導体と第二種超伝導体が存在しており、第一種超伝導体ではマイスナー効果により完全に超伝導体内部の磁場が排除される。一方、第二種超伝導体では一部の磁束がピン止め中心でとらえられて、内部の磁場を完全に

*6 これらの値は必ずしも統一した値が用いられていない。

*7 ここでは MKSA 単位系を用いて議論する。CGS-Gauss 単位系との換算は付録 A 参照

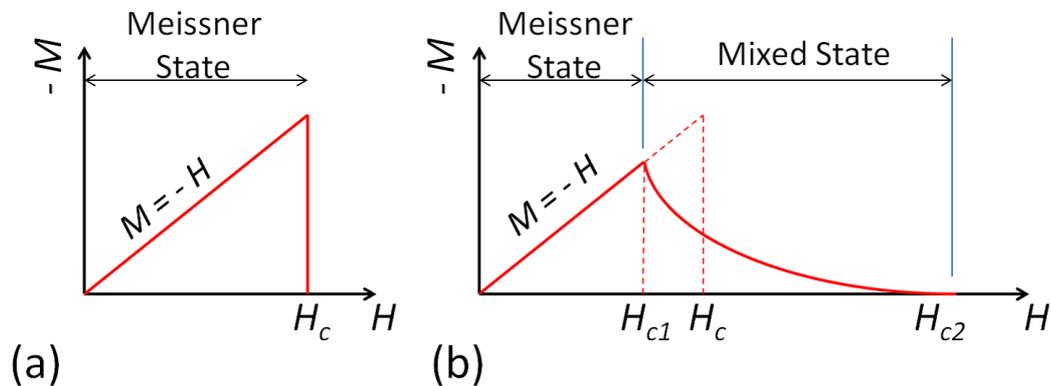


Fig.2.5.1 (a): Magnetization (M) versus magnetic field (H) for type 1 superconductors. (b): Magnetization (M) versus magnetic field (H) for type 2 superconductors.

は排除しない。一般的な第一種超伝導体と第二種超伝導体の M - H カーブを Fig. 2.5.1 に示す [133]。第一種超伝導体では (2.26) 式から傾きが-1 である事がわかる。これが完全反磁性に対応する傾きである。

実際に超伝導物質の M - H カーブを測定してもこのような理想的な磁化率-1 の傾きを観測するのは難しい。物質内に超伝導体以外の異相を含んでいる場合や結晶内に弱結合が存在する場合など、様々な要因で磁化率の傾きは穏やかになる。超伝導特性を示す物質が、物質内の全領域で超伝導状態を示しているわけではなく、超伝導状態になっている部分が全体の何 % であるのかを示す量を超伝導体積分率と言う。これは物質の超伝導状態を評価する一つの指標となる。超伝導体積分率は下記の式で計算できる。

$$\text{超伝導体積分率} = \frac{\text{傾き (M-H 測定)}}{\text{傾き (マイスナー状態)}} \times 100\% \quad (2.27)$$

本研究では低磁場における M - H 測定の傾きから、超伝導体積分率の算出を行った。

2.5.2 臨界電流密度 (Magnetic J_c)

直流磁化測定法で求めた臨界電流密度を以後 Magnetic J_c と呼ぶ。これは超伝導物質の磁気ヒステリシスからその臨界電流密度を見積もる方法である。直接的に臨界電流密度を求める Transport J_c に比べて普通大きな値を示す。この測定方法では Transport J_c のように実際に超伝導体に電流を流す事によって生じる粒子間のウィークリンクなどの問題があまり考慮されない。得られる臨界電流密度は粒子内の臨界電流密度と粒子間の臨界電流密度の平均的な値となる。本研究ではこの Magnetic J_c を臨界電流密度が超伝導体内部の局所磁場に依存しないと仮定する Bean モデルを用いて導出する [134–136]。

2.5.3 Bean model

磁束のピン止め力が強い超伝導物質について考える。ピン止め力が強いと外部磁場をかけても磁束の進入はなかなか起こらない。しかし、外部磁場を大きくすると、一旦磁束がピン止め中心に進入してしまえば、そこで強いピン止め力に束縛されるので、外部磁場を下げても簡単に磁束が動かない。超伝導体内部ではこのピン止め力と磁束にかかるローレンツ力が拮抗しており、ローレンツ力がピン止め力を上回れば磁束が動き出し、電界が生じる事になる。すなわち、この条件が臨界電流密度 J_c を決めている*⁸。高い J_c を有する超伝導体を作るには強いピン止め力が必要であるという事が言える。ここで超伝導体に磁場をかけていく時の非平衡磁化過程について簡単なモデルを考える*⁹。Fig. 2.5.2 では外部磁場の印加に対する超伝導体内部の残留磁化の様子を表しており、半径 R の超伝導体の円柱に磁場ゼロの初期状態から Z 方向に外部磁場を印加していくとする。

超伝導体内を流れる遮蔽電流の局所電流密度を $J(r)$ 、局所磁束密度を $B(r)$ とする。この関係にはマクスウェル方程式が成り立つので、(2.28) 式のように書ける。

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{10} \mathbf{J} \quad (2.28)$$

$J(r)$ は θ の方向、 $B(r)$ は z の方向を向いているので、ともに r のみに依存する。すな

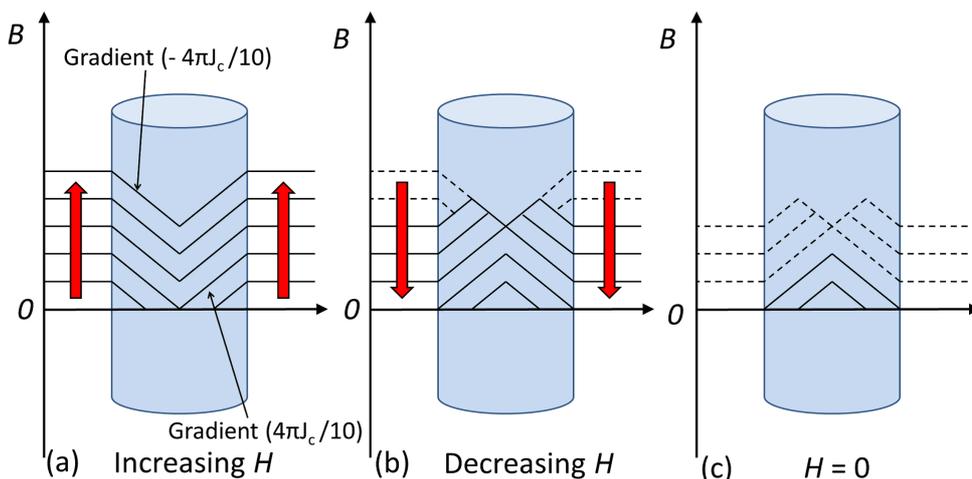


Fig.2.5.2 Magnetization process for Bean model.

*⁸ 磁束が動き始める時の臨界電流密度をデピンニング臨界電流密度と言い、クーパー対が壊れる事によるデベアリング臨界電流密度とは区別される。

*⁹ (2.29) 式は Bean モデルを導出した初期の論文で、単位を電流密度の単位を A/cm²、磁場を Oe、電位を V として用いられている [134]。本論文においてもそれに倣って議論を進める。

わち (2.29) 式のようにかく事ができる.

$$\frac{dB(r)}{dr} = \frac{4\pi}{10} J(r) \quad (2.29)$$

局所電流密度は外部磁場をできるだけ短い距離で遮蔽しようとするので磁束密度の勾配を最大にしようとする, そのため遮蔽電流には最大の局所電流密度が流れる. すなわち, 臨界電流密度 J_c である. このようなモデルを臨界状態モデルと呼ぶ. こうする事で, 磁束密度の勾配はその位置における臨界電流密度で決まる事になる. 実際の臨界電流密度は局所磁場に依存して変化するが, Bean モデルでは局所磁場に依存せず, 空間的に J_c は B によらず一定とする簡単なモデルである. つまりこのモデルでは超伝導物質内に磁束密度の空間分布が存在する時その勾配は常に J_c で決まる事になる.

$$\frac{dB(r)}{dr} = \pm \frac{4\pi}{10} J_c \quad (2.30)$$

このモデルを用いると超伝導内部の状態は 3 種類に分別できる, 遮蔽電流が流れていない領域, マイナスもしくはプラスの遮蔽電流 J_c が流れている領域である. Fig. 2.5.2(a) では外部磁場が印加され, その上昇とともに内部に磁束が進入する. 十分に磁場が印加された状態では超伝導体の中心部でも磁束が捕捉されており (a) のような磁束密度の勾配を作る. その後磁場を減少させていくと, (b) のように外側から磁束密度の勾配が減少して, 磁場が 0 になった時点で (c) の状態における残留磁化が残る. この時の残留磁化を知るには, 円錐状の磁束密度分布を積分すればよい. この状態における r 方向の磁束密度の変化は (2.31) 式のようにかける. これを磁化の定義の式である (2.32) 式に代入する.

$$B(r) = -\frac{4\pi}{10} J_c (R - r) \quad (2.31)$$

$$4\pi M = B - H \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} 4\pi M &= \frac{1}{\pi R^2} 2\pi \int_0^R B(r) r dr \\ &= \frac{-4\pi}{10} \frac{1}{\pi R^2} 2\pi \int_0^R J_c (R - r) r dr \\ &= \frac{-4\pi}{5R^2} \times \frac{1}{6} J_c R^3 \\ &= \frac{-4\pi}{30} J_c R \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$M = \frac{-J_c R}{30} = \frac{-J_c D}{60} \quad (2.34)$$

得られた残留磁化は (2.34) 式のように表される。ただし D は円柱の直径である。Fig. 2.5.2 と同様に磁場を十分 z 軸負の方向に印加したあと 0 に戻すと、次は逆向きの円錐上の形となって残留磁化が残る。これを M_{down} とし先ほど求めた残留磁化を M_{up} とすると、(2.35) 式のように書ける。

$$\begin{aligned}\Delta M &= M_{down} - M_{up} \\ &= \frac{J_c D}{30}\end{aligned}\quad (2.35)$$

ΔM はその磁場下におけるヒステリシスのループの高さである。このようにして、磁化測定から Magnetic J_c を求める事ができ、ループの高さが大きくなるほど、Magnetic J_c は大きくなる事がわかる。これはループの高さが大きいほどピン止め力が強い事を意味しており、本研究では M - H 測定から、反磁性磁化の大きさを観測し、ピン止め力の大きさを比較する。

2.5.4 拡張 Bean model

Bean モデルにおいて得られた (2.35) 式をさらに拡張する事ができる [137]。Fig. 2.5.3 のように磁場方向に長い直方体の形状を取った試料において、臨界電流密度に異方性が存在する場合を考える。

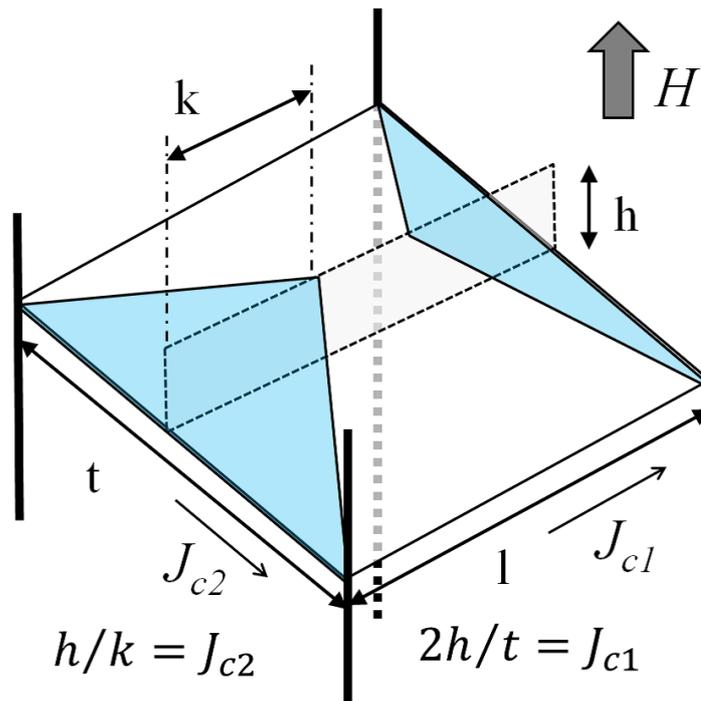


Fig.2.5.3 Illustration diagram of extended Bean model.

ここで l, t はそれぞれ試料の面の長辺と短辺である。試料内部にできる磁束密度の勾配から臨界電流密度は以下ようになる。

$$J_{c1} = \frac{2h}{t} \quad (2.36)$$

$$J_{c2} = \frac{h}{k} \quad (2.37)$$

また $k < l/2$ または $J_{c1}/J_{c2} < l/t$ の時,

$$\Delta M = \frac{J_{c1}}{20} \left(l - \frac{tJ_{c1}}{3lJ_{c2}} \right) \quad (2.38)$$

と表す事ができる。これが拡張 Bean モデルである。

この (2.38) 式は, $J_{c1} = J_{c2} = J_c$ かつ $l = t = D$ の時,

$$\Delta M = \frac{J_c D}{30} \quad (2.39)$$

となって, 上述したサンプル形状が円柱や四角柱の時の Bean モデルからえられた (2.35) 式に帰着する。本研究では (2.43) 式を用いて, Magnetic J_c を求めた。

$$\Delta M = \frac{J_c}{20} \left(l - \frac{t}{3l} \right) \quad (2.40)$$

このようにして得られた Magnetic J_c は Transport J_c のように粒子間のウィークリンクから制約を受ける寄与はすくないといえる。当然ウィークリンクが存在すると臨界電流が流れる領域に変化を受ける。この方法は粒子内における磁化変化も観測するため, J_c としては粒間と粒内の平均的な値を示す事になる。

2.6 ピン力密度スケーリング則

一般にピン力密度は以下の式のように, 変数として温度と磁場を分離した形で表せる [138]. また $F_p = J_c B$ より,

$$F_p(T, B) = F_{p0} [1 - (T/T_c)^2]^m b^\gamma (1 - b)^\delta \quad (2.41)$$

$$J_c(T, B) = J_{c0} [1 - (T/T_c)^2]^{m-\gamma} B^{\gamma-1} (1 - b)^\delta \quad (2.42)$$

b は規格化磁場をしめしており, $b = B/B_{c2}$ や $b = B/B_{irr}$ を用いる事が多い [139,140]. $b = B/B_{irr}$ とする場合は磁束クリープの影響が大きい場合, その影響を受ける以前のピン力密度を推定して, スケーリング則を適用する事に注意が必要である。

ピン力密度を表す関数としてはそのピンニング機構に対応して 1974 年に D.Dew-Hughes によってまとめられている [141]. Table. 2.6.1 にそれらを示す*¹⁰.

Table 2.6.1 Pinning function. [141]

Geometry of pin	Type of center	Pinning function	γ	δ
Volume	Normal	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 (1-b)^2}{5.34 \kappa^2}$	0	2
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 b (1-b) \Delta\kappa}{2.67 \kappa^3}$	1	1
Surface	Normal	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)^2}{4 \kappa^2}$	1/2	2
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 b^{3/2} (1-b) \Delta\kappa}{2 \kappa^3}$	3/2	1
Point	Normal	$\frac{\mu_0 V_f H_{c2}^2 b (1-b)^2}{4.64 a_l \kappa^2}$	1	2
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 V_f H_{c2}^2 b^2 (1-b) \Delta\kappa}{2.32 a_l \kappa^3}$	2	1

ピン力密度を考える時、ピン止め中心の形状は非常に重要なファクターである。Volume, Surface, Point はそれぞれピンの形状の次元に対応している。Point は 0 次元で元素の欠陥などの点状のピンに対応しており、一つの渦糸と相互作用する。Surface は結晶界面などの 1 次元または 2 次元のピン止め中心であり、Volume は常伝導析出物などの 3 次元的なピン止め中心に対応する。また、Normal はピンニング機構として、不純物や析出物によりピン力が生じる場合であり、 $\Delta\kappa$ は GL パラメーターの揺らぎからピン力が生じる場合である。試料に不均一な組成の状態が存在すると、オーダーパラメータに揺らぎができるので、GL 方程式における係数にも変化を与える。 κ はその係数にも依存する量であるので $\Delta\kappa$ が得られる。これが凝縮エネルギーに変化を与えピン力として働く。大きな違いとしては、Normal ピンニングを形成するピンニングセンターは T_c 以下のゼロ磁場で非超伝導であるのに対し、 $\Delta\kappa$ ピンニングを形成するピンニングセンターは T_c 以下のゼロ磁場では超伝導を示す。磁場が強くなる事で超伝導性の弱い部分が非超伝導となりこのピンニングセンターが得られる。Table. 2.6.1 の Pinning function はこれらのピンニング機構に応じて、(2.41) 式の γ , δ の値が違うために異なる関数で表される。そこ

*¹⁰ D. Dew-Hughes の報告に倣って MKSA 単位系で示す。

でピン力密度を規格化してその形状変化のみからピンニング機構を推定する事が可能となる。このスケールリング則を適用する際、 $b = B/B_{c2}$ や $b = B/B_{irr}$ を用いる事が多いが、本研究では $b = B/B_{max}$ を用いる。 B_{max} は J_c - B 曲線から得られる F_p - B 曲線を導出した時に得られる極大値における磁束密度の値であり、この B_{max} による規格は B_{c2} や B_{irr} を正確に測定する事が難しい場合に用いられる。また、 B_{max} を用いた場合は Scaling function を単純に、 $f(b) = b^\gamma(1-b)^\delta$ とする事ができない [142,143]。この場合の Scaling function を得るには

$$f(b) = C_1 b^\gamma (1 - C_2 b)^\delta \quad (2.43)$$

における方程式を考えて、 $f(1) = 1$ かつ $f'(1) = 0$ の条件から C_1 と C_2 を求める。この方法で求めた $f(b)$ を Table. 2.6.2 にまとめる。

Table 2.6.2 Scaling function.

Geometry of pin	Type of center	Scaling function	γ	δ
Volume	Normal	—	0	2
	$\Delta\kappa$	$2b(1 - \frac{b}{2})$	1	1
Surface	Normal	$\frac{25}{16}b^{1/2}(1 - \frac{b}{5})^2$	1/2	2
	$\Delta\kappa$	$\frac{5}{2}b^{3/2}(1 - \frac{5b}{3})$	3/2	1
Point	Normal	$\frac{9}{4}b(1 - \frac{b}{3})^2$	1	2
	$\Delta\kappa$	$3b^2(1 - \frac{2b}{3})$	2	1

2.7 元素・組成分析

2.7.1 電子線マイクロアナライザー

Electron probe microanalyzer (EPMA) は電子光学系でミクロンオーダーに電子線を絞り、それを対象物質に照射する事で発生する特性 X 線, 反射電子, 二次電子, カソード・

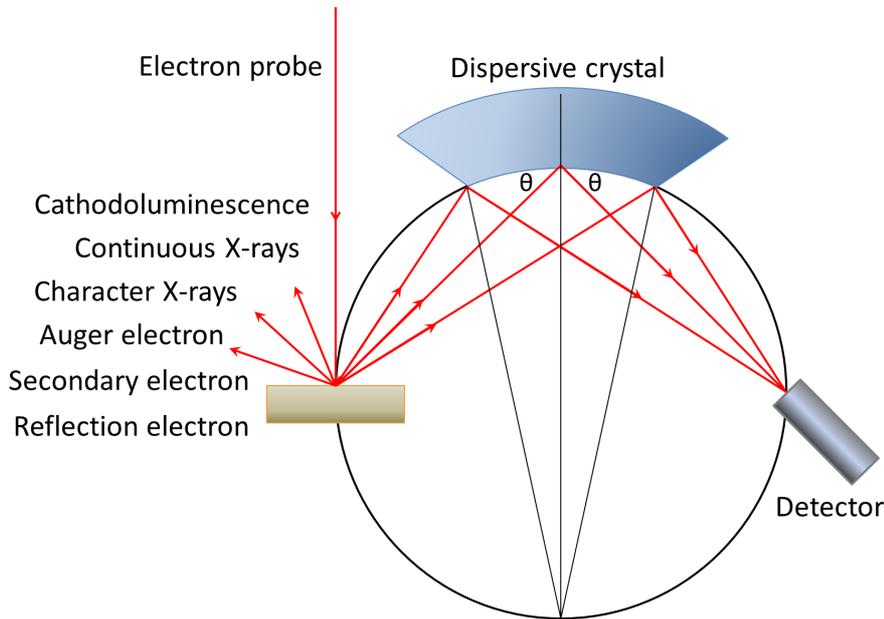


Fig.2.7.1 Illustration diagram of principle for EPMA.

ルミネッセンスなどを利用する。特性 X 線は元素固有の波長もしくはエネルギーを持っているので、これらを分光する事で元素の分析や、形態観察を行う事ができる [144]。X 線の分光には 2 種類の方法があり、1 つが波長分散型 X 線分光器、もう一つがエネルギー分散型 X 線分光器である。エネルギー分散型を波長分散型と比較すると以下の事が挙げられる。

- 一点あたりの測定時間が短く、定性・定量分析のデータが数分で得られる。
- 分析感度が良いのでプローブ電流値を低くする事ができる。
- エネルギー分解能が悪く、X 線スペクトルが重なりやすい。
- P/B 比が悪く、微量元素の定量分析精度が悪い。

今回使用した装置では波長分散型の分光器を使用しており、Fig. 2.7.1 に原理を簡単に示す。

本研究では $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ と 8 種類の金属との界面は Electron Probe Microanalyzer (EPMA; 島津製作所 EPMA-8705) で解析した。Fe, Ni, Cr, Cu, Ti は $K\alpha$ 線, Ag, Sm, As, Nb, Ta は $L\alpha$ 線をカウントする事でこれら成分を定量した。Fig. 2.7.2 に面分析, 線分析, 定量分析をおこなった SEMS 上の測定位置についてまとめている。まず, 面分析については, $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の超伝導コア側と金属側の境界を含む $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ の領域で行った。これは Fig. 2.7.2 の青い線で囲まれた領域である。線分析に関しては, Fig. 2.7.2 の緑の直線で示されているように, 超伝導コアと金属の境界を横切って測定した。定量分析に関しては, Fig. 2.7.2 の赤い×印のポイントで測定を行った。まず, パ

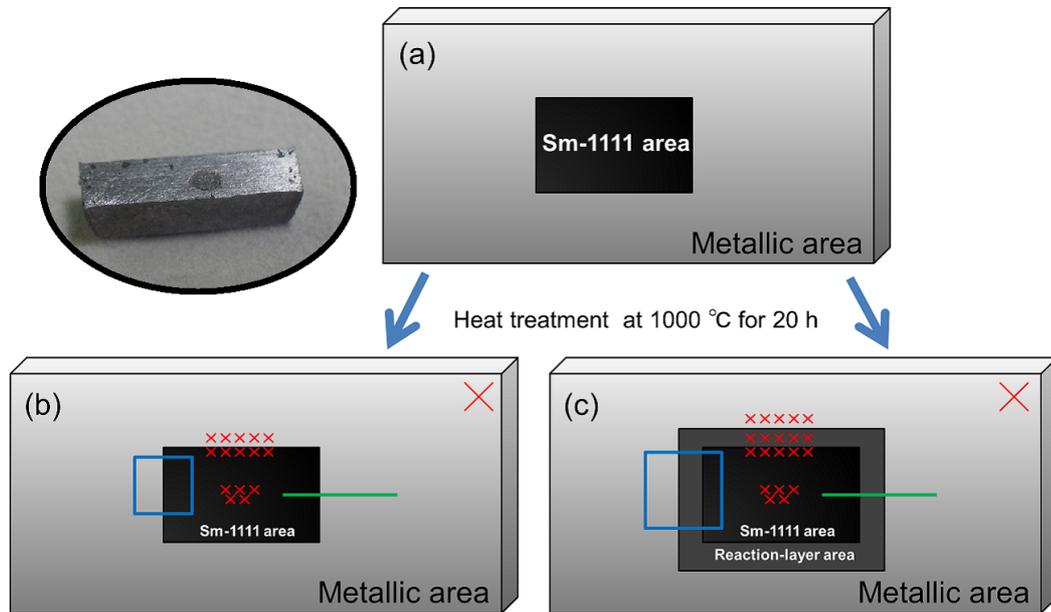


Fig.2.7.2 Schematic configuration of SEMS. (a) Samples before annealing. (b) Cu, Fe, Ni-SEMS. They don't have a reaction layer. (c) Ta, Nb, Cr and Ti-SEMS. These samples have reaction layers. The black region is composed of the polycrystalline of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ and the gray region corresponds to each metal. The blue square and the green line indicate the area of the EPMA mapping and line scan. Red christcross denote regions of the quantitative analysis.

ルクの $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を測定して、ここで得られたそれぞれの分光強度を基準として、超伝導コアの中心付近と界面付近に定量分析を行った。また、Fig. 2.7.2(c) で示した SEMS の端にある大きな赤い×印は熱拡散反応の領域から十分に離れており、拡散反応の影響を受けていないと考えられるので、このポイントで得られた測定強度を金属元素の基準として、それぞれの金属側の界面付近と反応層内部に定量分析を行った。これと同じ事を Ag/Fe をシース材とする超伝導線材の界面にも行った。ただし、この試料に関しては金属側の定量分析の基準値に Ag の標準試料を使用した。また定量分析における一つの測定領域は $10 \mu\text{m}^2$ である。

第 3 章

SmFeAsO_{1-x}F_x の作製と物性評価 およびフッ素の挙動

3.1 本章の目的

高性能な超伝導線材を作製するには、シース材に充填する超伝導体粉末自体に優れた超伝導特性が要求される [145–148]. 混合アニオン鉄系超伝導体である SmFeAsO_{1-x}F_x は単相で得る事が難しく、本章では本研究で用いた合成経路で、十分に優れた超伝導特性を有する SmFeAsO_{1-x}F_x が作製可能であるか検討する. また、従来の *ex-situ* PIT 法では、SmFeAsO_{1-x}F_x 鉄系超伝導線材が作製できない事が我々の以前の研究からわかっており、2.1.2 で示した *ex-situ* PIT 法の作製工程である粉末化と再焼結が、混合アニオン鉄系超伝導体になどどのような影響を与えるのかを明らかにする.

3.2 母相 SmFeAsO の物性

本研究では母相として SmFeAsO を用いる. この物質は低温まで常伝導性を示し、超伝導体となるためには、異価数イオンドーピングや物理的な圧力をかける必要がある. この SmFeAsO は LaFeAsO と同様に 150 K 付近で電気抵抗率にキックが存在する. LaFeAsO では、このキックが構造・磁気相転移である事は 1.3.1 で説明した. SmFeAsO でも同じ現象が起こっている. Fig. 3.2.1 (a), (b) に SmFeAsO における XRD 測定とメスバウアー分光測定の結果を示す. 140 K 付近に変化がみられており、正方晶から斜方晶への構造相転移が XRD 測定から確認できる. メスバウアー分光測定からはこの付近の温度で鉄サイトにおける内部磁場が大きくなって、磁気秩序を持ち始めている. フッ素をドーピングすることでこの振る舞いは変化する. Fig. 3.2.2 に横軸にフッ素ドーピング量、縦軸に温度をとった時の相図を示す.

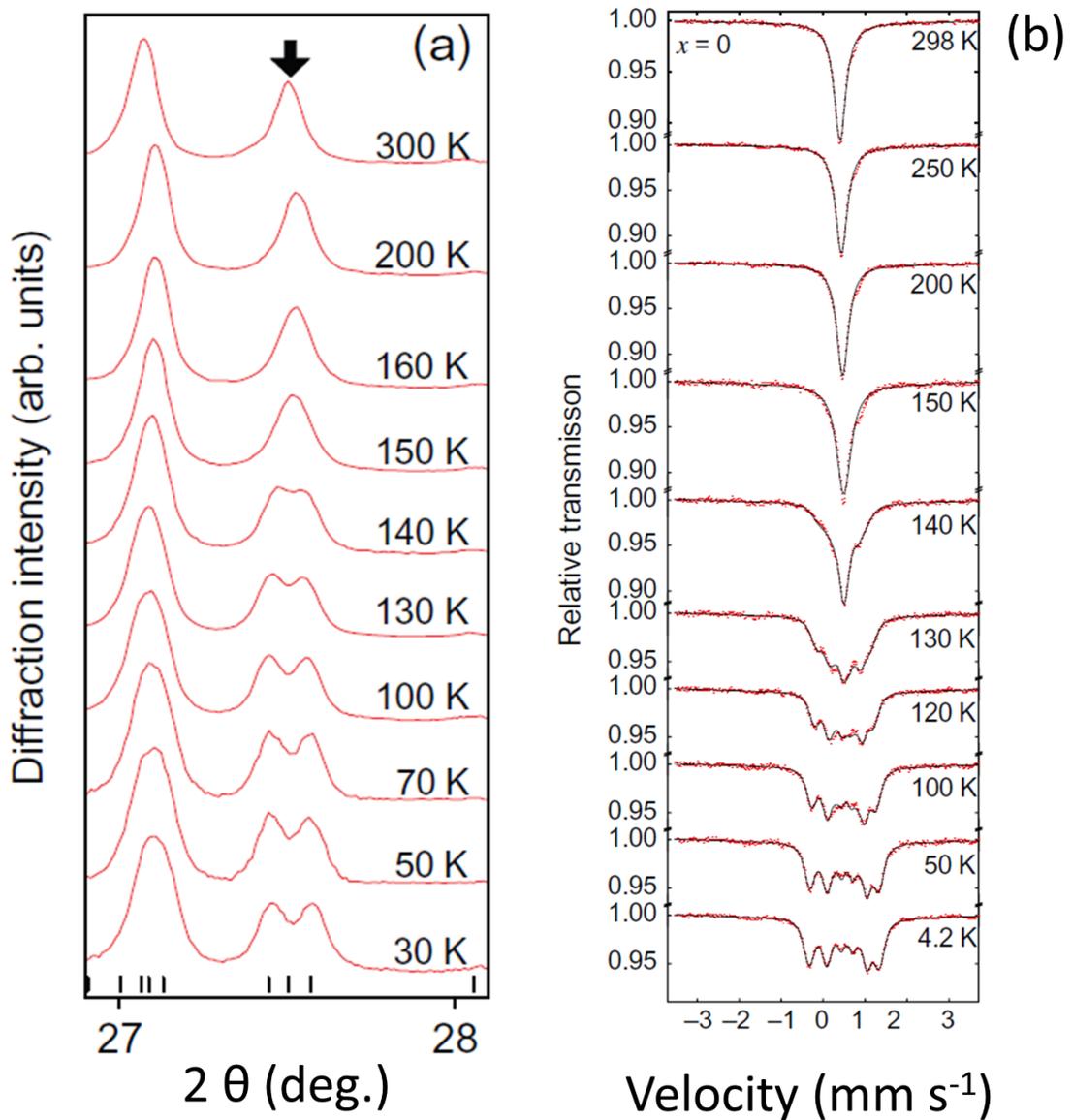


Fig.3.2.1 (a): Temperature (T) dependence of SXR D patterns of SmFeAsO . The vertical bars represent the calculated positions of Bragg diffractions at 30 K. The arrows denote Bragg diffractions of (322) in the tetragonal phases [124]. (Y. Kamihara *et al.*) (b): ^{57}Fe Mössbauer spectra of SmFeAsO at several temperatures described in the figure. The solid lines are the fitted pattern [124].

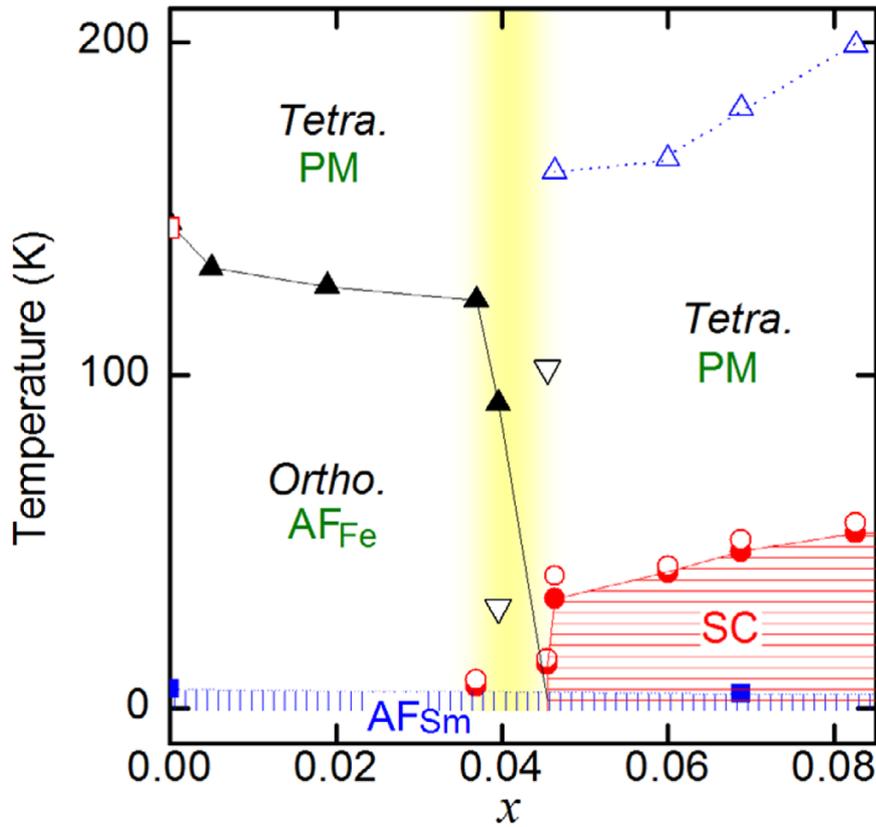


Fig.3.2.2 Phase diagram of SmFeAsO in terms of x and temperature [124]. (Y. Kamihara *et al.*)

3.2.1 フッ素部分置換による超伝導転移

SmFeAsO にフッ素を部分置換した場合、電気抵抗率の温度変化を Fig. 3.2.3 に示す。フッ素が十分にドーピングされていない時、黒の矢印で示しているキंकは先ほど説明した構造・磁気相転移に対応している。赤の線と青の破線は昇温と降温における測定である。 $x = 0.04$ では、電気抵抗率の値は室温から低温にかけてかなり大きな値を示しており、大きな温度ヒステリシスも観測できる。この $x = 0.04$ が超伝導と反強磁性の境界線であるといえる。また、超伝導転移温度の Onset を赤の矢印で示し、超伝導転移後も見られたキंकを青の矢印で示している。 $x = 0.083$ 以上では不純物が増加していくために、先行研究では固溶限がこの付近にあるとされている。なお、本研究でも SmFeAsO の酸素サイトにフッ素を部分置換する事によって、超伝導化を行う。

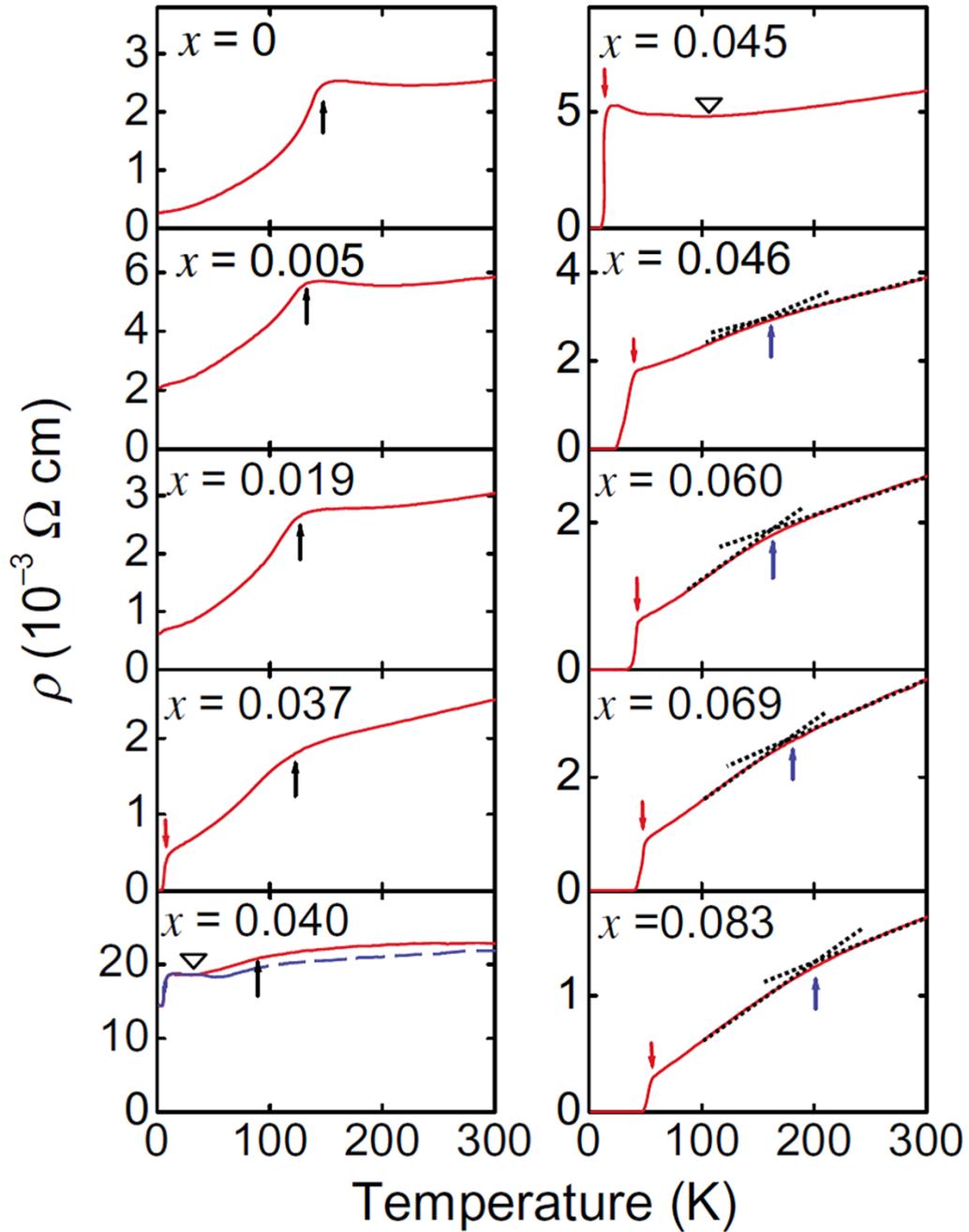


Fig.3.2.3 Electrical resistivity (ρ) of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ as a function of temperature (T) for various x [124]. (Y. Kamihara *et al.*)

3.2.2 酸素欠陥による超伝導転移

SmFeAsO を高圧下で合成する事で、結晶相に酸素欠陥を導入することができる。この O^{2-} イオンの欠陥は 2 つの電子を放出する事になるので、電子ドーピングの役割を果たす。過去の研究報告例として、Fig. 3.2.4 に様々な希土類元素を用いた $ReFeAsO$ に対して酸素欠陥を導入し、得られた電気抵抗率の温度変化を示す。また、高圧下 (High pressure: HP) で合成した $SmFeAsO_{0.85}$ と大気圧 (Ambient pressure: AP) で合成した $SmFeAsO$ の格子定数と超伝導転移温度を Table. 3.2.1 に示す。

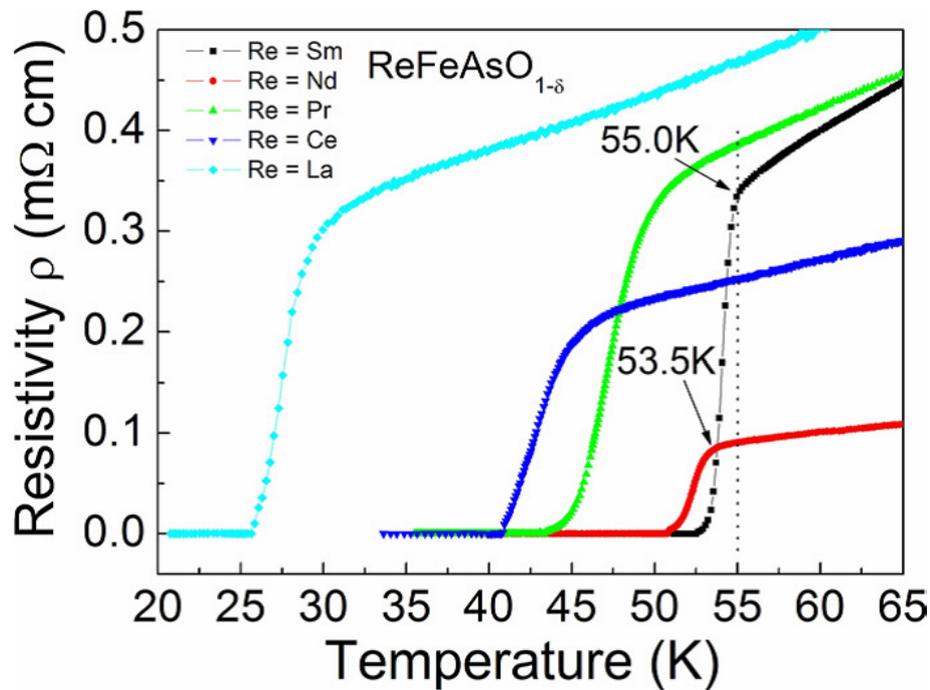


Fig.3.2.4 The temperature dependences of resistivity for the nominal $ReFeAsO_{0.85}$ sample [39]. (Z. A. Ren *et al.*)

Table 3.2.1 Experimental data for the nominal $SmFeAsO_{0.85}$ superconductor and the undoped $SmFeAsO$ compound [39]. (Z. A. Ren *et al.*)

	a ()	c ()	T_c (onset)	T_c (zero)	T_c (middle)
Sm (HP)	3.897(6)	8.407(1)	55.0	52.8	55.0
Sm (Ah)	3.933(5)	8.495(3)	-	-	-

3.3 実験結果

3.3.1 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の XRD 解析

Fig. 3.3.1 に XRD データの結果を示す. SmFeAsO に比べて $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ では、わずかに SmOF の不純物ピークが見られる. SmAs や FeAs の不純物ピークも確認できるが、これは母相にも同じような割合で見られており、ほとんどが $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ で構成されている. Fig. 3.3.2 に、得られた XRD 測定のピーク位置から求めた格子定数と、過去の研究報告 [124] で測定された格子定数を示す.

$\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の格子定数を青色のラインで表した. このラインは 7~8% 程度で先行研究のデータと交わり、フッ素の仕込み量とほぼ同じ値を示した. Fig. 3.3.1 でわずかに析出している SmOF 相の不純物量だけフッ素置換量は減少しているが、この合成経路

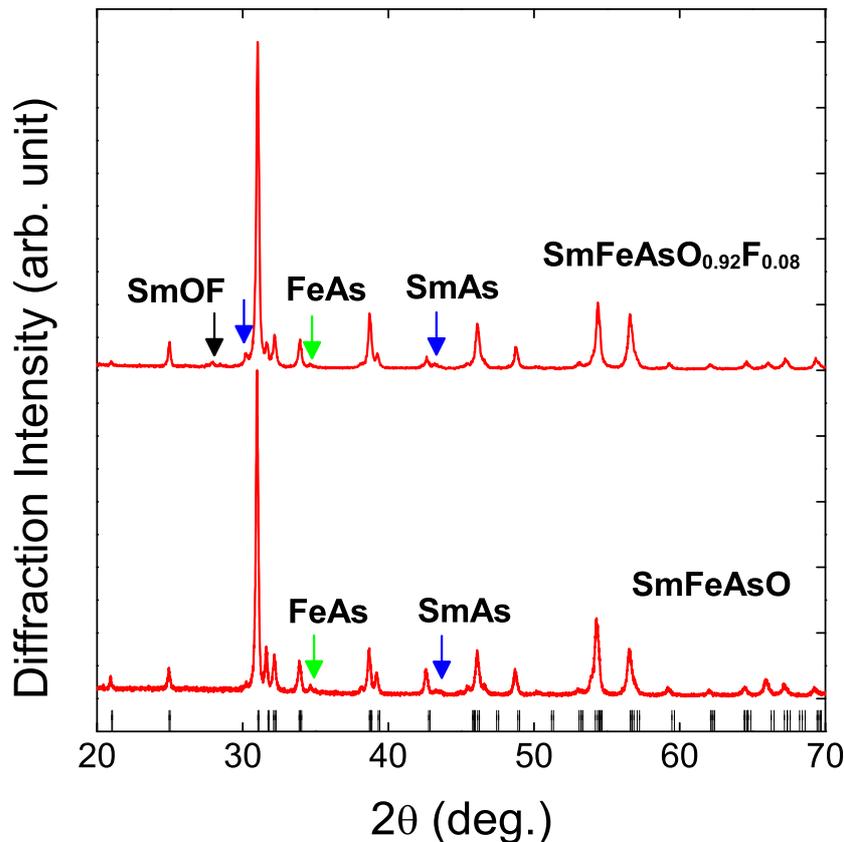


Fig.3.3.1 Powder XRD patterns for SmFeAsO and $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Black bars at bottom show calculated Bragg diffraction positions of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure.

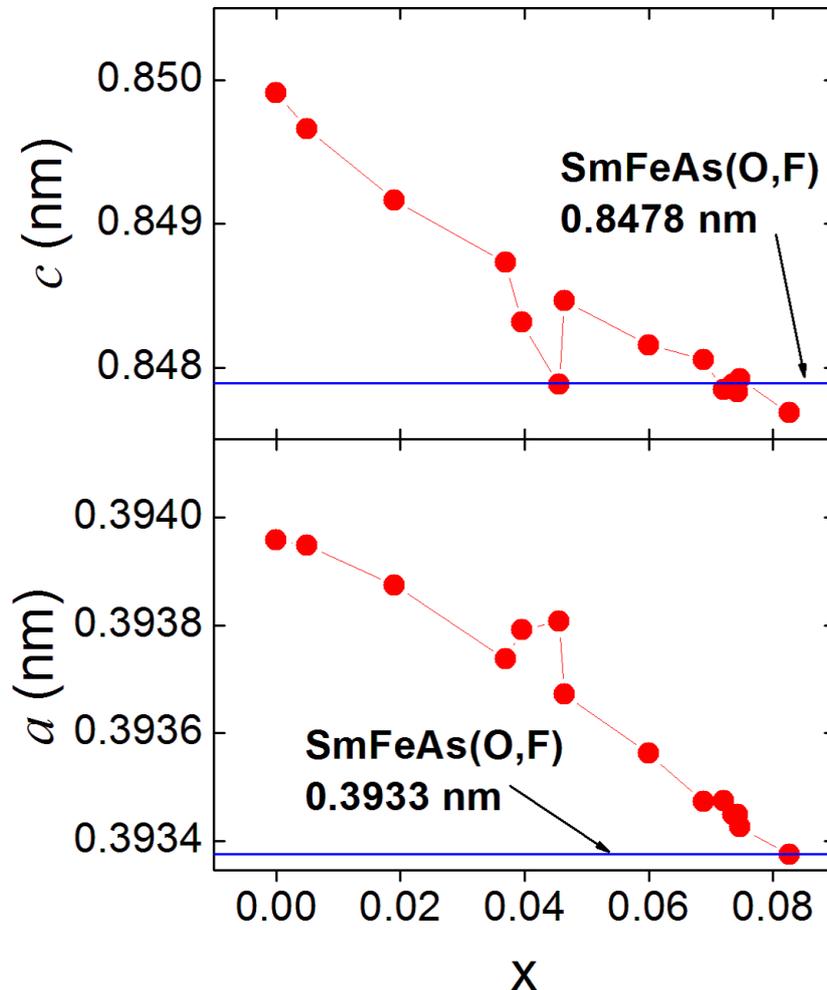


Fig.3.3.2 Lattice parameter of a - and c -axes as a function of F concentration (x). Red solid circle shows the value obtained from previous study [124]. Black open circle and blue line denote lattice parameters of SmFeAsO and $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ respectively.

を用いる事で十分に作製時の仕込み量と同程度のフッ素が部分置換される事を確認した。

本研究で作製したバルクサンプルの表面を Fig. 3.3.3 に示す。一つ一つの結晶子が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり非常に大きい事がわかる。結晶子のサイズが十分に大きければ、Williamson-Hall プロットにおける、結晶子サイズの影響を無視する事ができるので、粉末化せずに、研磨したバルクサンプルの XRD の測定を行った。Fig. 3.3.4 に SmFeAsO 、 $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の (2.19) 式における直線を示す。この傾きは不均一歪みの大きさに対応しており、明らかにフッ素をドーピングした $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ で大きくなっている事がわかる。フッ素をドーピングした時にすべての結晶内で均一に格子定数が変化すれば、全ての回折が同じ割合で変移するので線幅の広がりは見られず、ピークがシフトする事になる。この線幅の広がり $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ は結晶内で不均一にフッ素が分布してい

る事を示唆している。またバルクサンプルではなく、粉末状に粉砕したサンプルで XRD 測定を行い、同様の操作を施すと Fig. 3.3.5 が得られる。サンプルを粉砕して XRD を測定すると粉砕により加えられる結晶の歪みが大きすぎて、フッ素が混入する事で生まれる歪みが観測されない。このために、 SmFeAsO と $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の粉末 XRD 測定の結果からは、ほとんど結晶の歪みに違いが生じていない。先行研究では $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ を高温にして引き延ばす事でその形状を変化させても、超伝導転移温度が変化しないという報告がある [149]、このような引き伸ばしが可能であることから、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は比較的高い延性を有しており、歪み易い性質を持っている事が示唆される。またこの 1111 系は構造に異方性を持っており、粉砕時の応力のかかり方が結晶面によって大きく異なる*1。

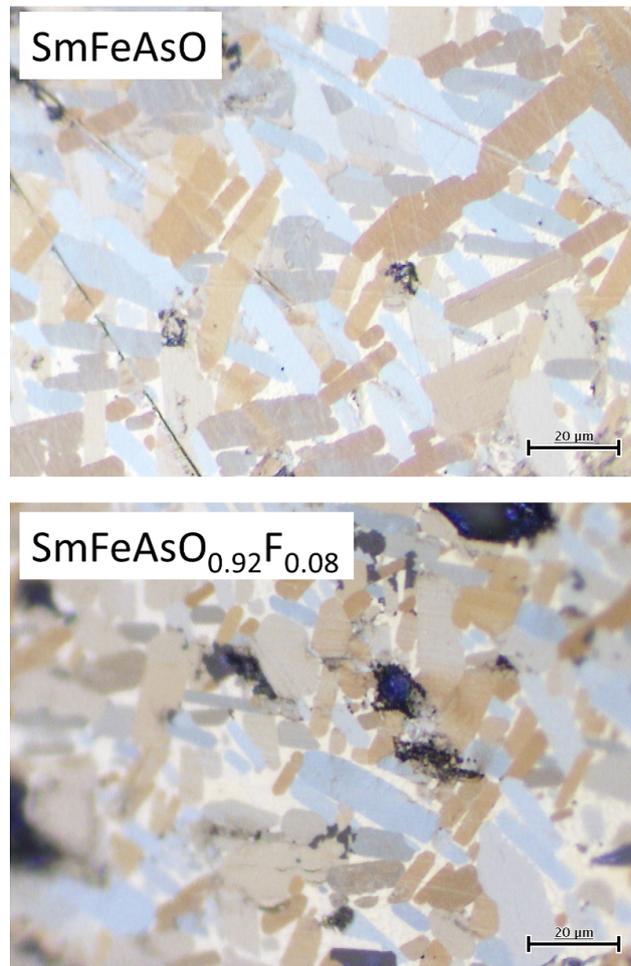


Fig.3.3.3 Image of polished surface for bulk SmFeAsO and $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$.

*1 特に本物質の ab 面内と c 軸に平行な面に関しては比較的大きな応力がかかっているため、Fig. 3.3.4 のプロットには採用していない。

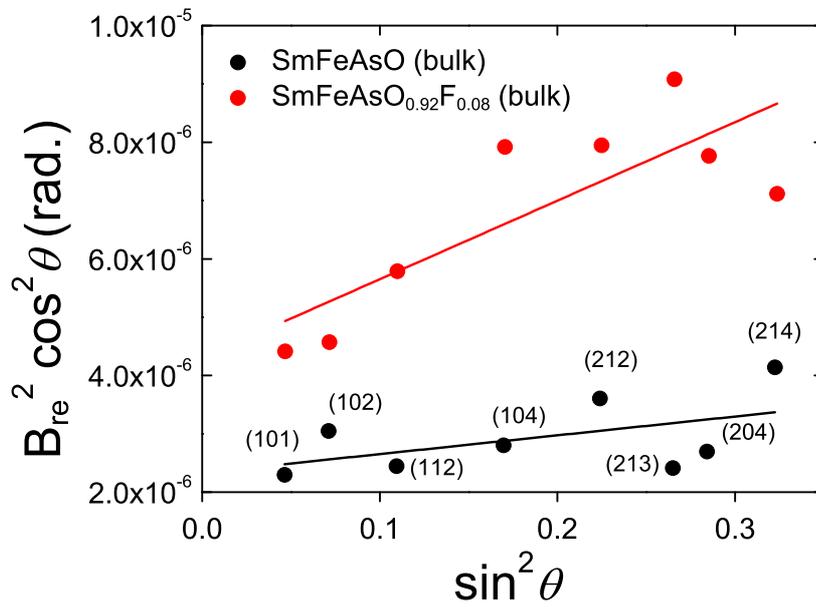


Fig.3.3.4 Williamson-Hall plots for the bulk of SmFeAsO and SmFeAsO_{0.92}F_{0.08}. Each colored line denotes the best fit straight line.

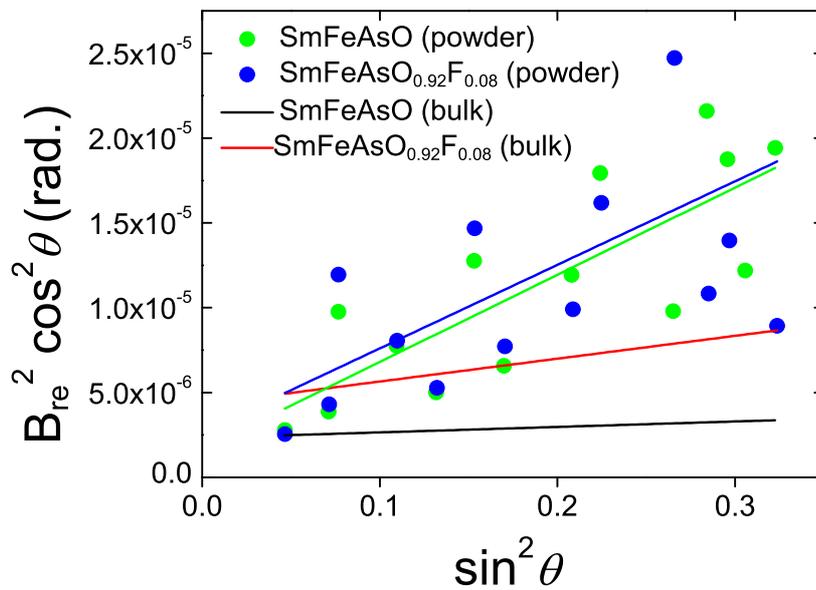


Fig.3.3.5 Williamson-Hall plots for the powder of SmFeAsO and SmFeAsO_{0.92}F_{0.08}. Each colored line denotes the best fit straight line.

3.3.2 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の超伝導特性

Fig. 3.3.6 に SmFeAsO と $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の電気抵抗率の温度変化を示す。過去の報告と比較すると、測定温度領域で SmFeAsO の電気抵抗率が大きくなっているが^{*2}、黒矢印で示したように、150 K 付近における構造・磁気相転移のキंकは確認できる^{*3}。 $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ では超伝導転移が確認されて、超伝導転移温度は $T_c(\text{onset}) = 54$ K, $T_c(\text{middle}) = 47.3$ K, $T_c(\text{zero}) = 31.3$ K であった。 $T_c(\text{onset})$ に関しては赤矢印でその位置を示している。 $T_c(\text{onset})$ 以上の温度領域で、電気抵抗率は金属的に振る舞う。また、 $T_c(\text{onset}) = 54$ K という値はこの系の転移温度として比較的高く 8% 程度の F 元素ドーピングでこの T_c が得られる。しかし、超伝導転移点における電気抵抗率の落ち方がなだららかであり、 $T_c(\text{zero}) = 31.3$ K までゼロ抵抗を観測する事はできなかった。これは超伝導体全体で均一にフッ素がドーピングされていない可能性が挙げられる。実際、XRD 測

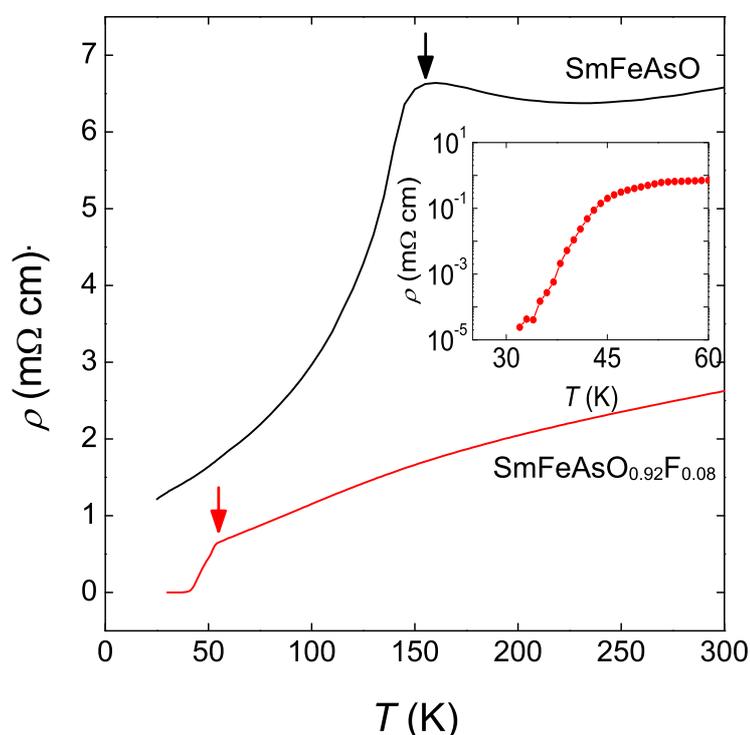


Fig.3.3.6 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for SmFeAsO and $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Inset shows extended figure from 25 to 60 K.

*2 Fig. 3.2.3 参照

*3 3.2 参照

定から結晶子間や結晶子内でのフッ素の不均一な分布に起因する格子間隔の不均一歪みが観測されている*4。このように電気抵抗率の測定や XRD 測定からはフッ素が不均一に分布している事が示される。

Fig. 3.3.7 に 4 K において $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の磁化率測定を示す。赤色の線が完全反磁性を示す傾きであり、低磁場における M - H カーブの傾きから超伝導体積分率の値を導くと 68 % が得られた。第二種超伝導体のように内部に磁束の侵入を許す超伝導体の値としては高い超伝導体積分率であると言える。また挿入に磁化率 (χ) と温度の関係を示した。青色のデータは先行研究で報告されたものであり、フッ素が 7 % 程度部分置換されている。挿入図に記された赤色の直線が超伝導体積分率 100 % の時に得られる磁化率の直線であり、×印は本研究で作製した $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の 4.2 K における磁化率である。先行研究とほぼ同じ値が得られている。

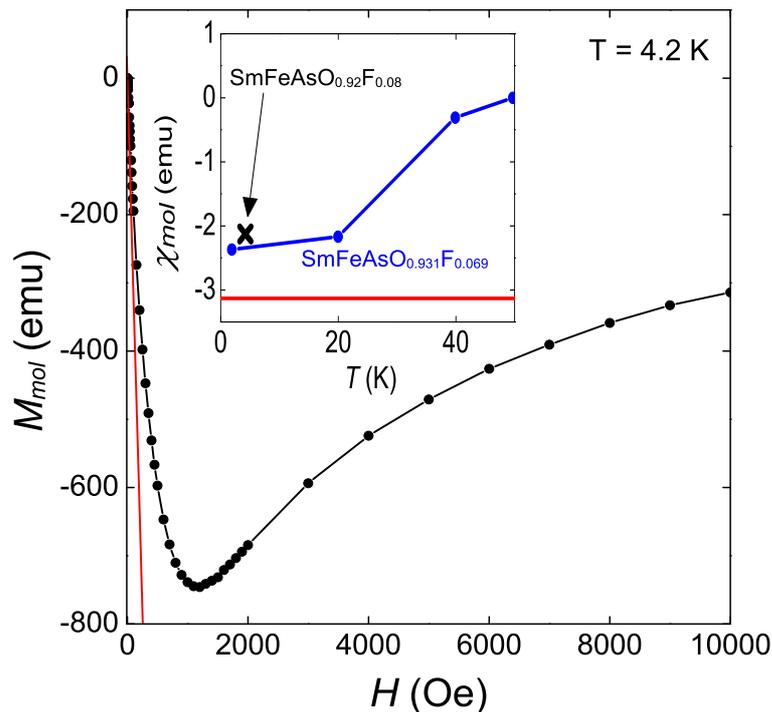


Fig.3.3.7 Magnetization (M_{mol}) versus magnetic field (H) of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ from 0 Oe to 30000 Oe at $T = 4.2$ K. The red line denotes M_{mol} of the perfect diamagnetism. Inset shows molar susceptibility (χ_{mol}) versus H of previous study [124]. Cross mark denotes the value of χ_{mol} calculated from M_{mol} - H curve of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ at 4.2 K.

*4 Fig. 3.3.4 参照

3.3.3 再焼結による結晶性の変化

3.3.1, 3.3.2 において, 本研究で用いた合成経路が仕込みのフッ素量に対して, ほぼ同程度のフッ素量を部分置換できる事を確認した. Fig. 3.3.8 にそれぞれ異なる熱処理条件における再焼結サンプルの XRD 測定の結果を示す.

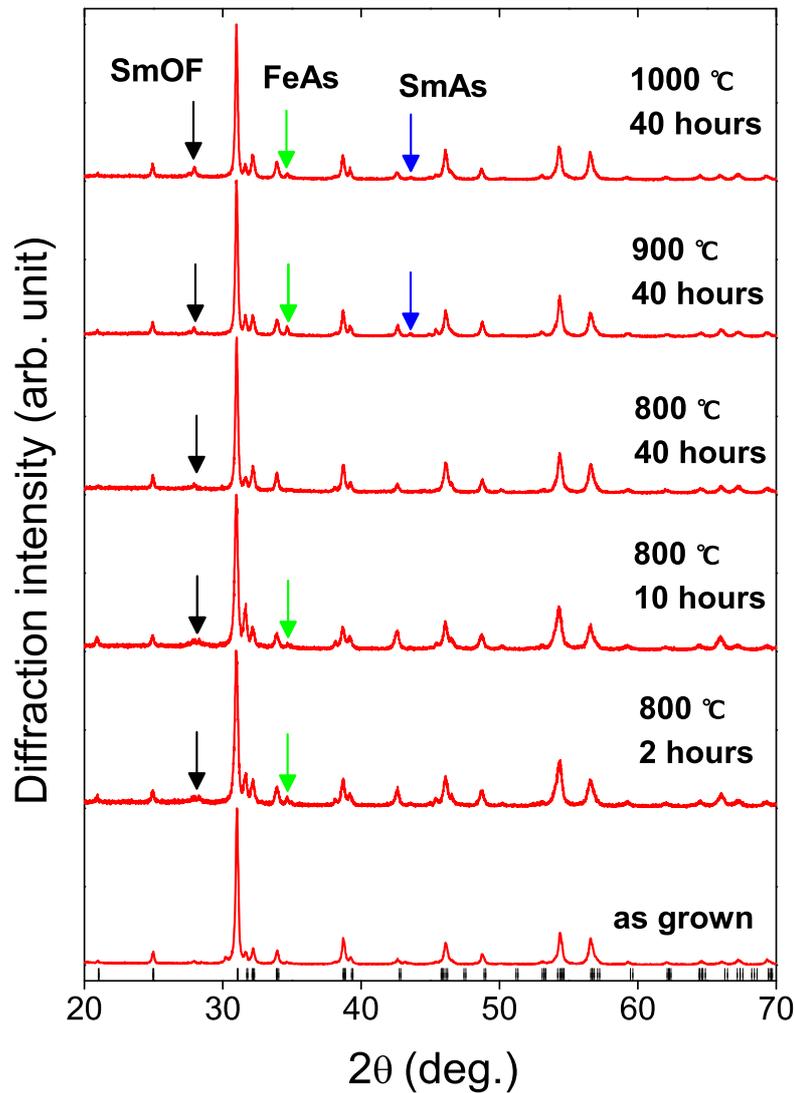


Fig.3.3.8 XRD patterns for as grown sample and resintered samples under different heat treatment conditions described in the figure. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure and is placed on the impurity phase which show bigger intensity than the impurity phase in as grown sample.

Fig. 3.3.8 ではそれぞれの不純物ピークの強度が as grown サンプルに比べて大きくなった部分に矢印を記した。すべての再焼結サンプルで, SmOF の不純物が as grown サンプルに比べて析出している。SmFeAsO_{1-x}F_x はフッ素を添加する事によって電子をドーピングし, 超伝導化する物質であり, SmOF の不純物の析出は SmFeAsO_{1-x}F_x 相からのフッ素濃度の減少を意味し, 超伝導特性の低下をもたらす。Fig. 3.3.9 に 800 °C, 900 °C, 1000 °C で 40 時間熱処理を施した再焼結サンプルの格子定数の変化を示す。再焼結する事で as grown サンプルより格子定数が大きくなっている。これはフッ素のイオン半径が酸素元素のイオン半径より小さく, SmFeAsO_{1-x}F_x のフッ素濃度が減少した事に起因する。

Fig. 3.3.10 でこの格子定数の値におけるフッ素置換量を先行研究から大まかに見積もった。超伝導転移はフッ素置換量が 4 % 以上で発現するが*⁵, これらの試料ではそれを下まっている。1000 °C の焼結では, 置換されていたフッ素がほぼ結晶内から消失している。一方, 900 °C の再焼結では, 格子定数の増加は最も小さい。焼結時に結晶内では粒子間の結合と不純物への分解が同時におこっており, 900 °C の再焼結の時, 相対的に不純物への

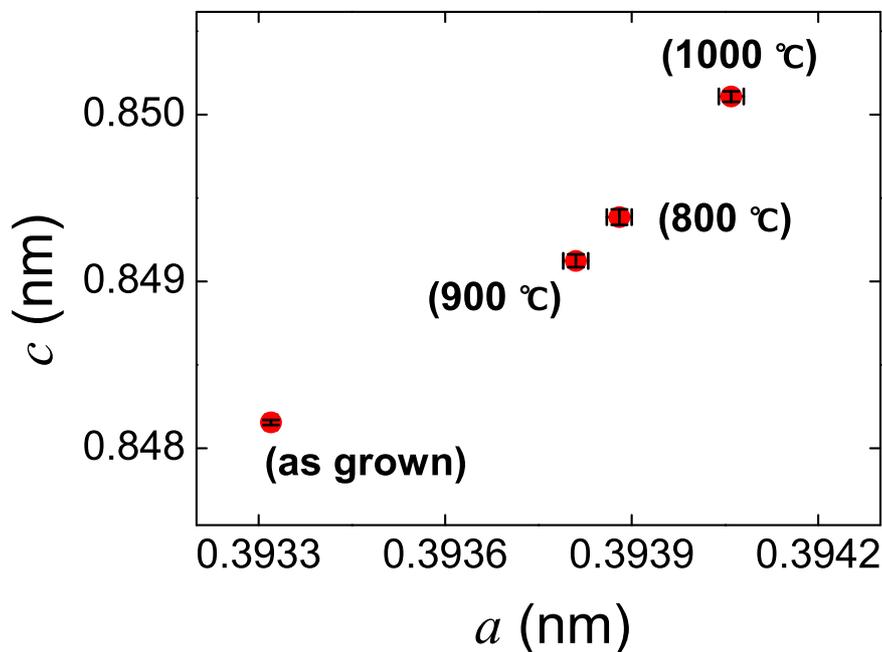


Fig.3.3.9 Lattice parameter of *a*-axis versus *c*-axis for as grown sample and resintered samples under different heat treatment conditions described in the figure.

*⁵ 3.2.1 参照

分解が小さいと考えられる*⁶.

Fig. 3.3.11 に (2.18) 式で与える Williamson-Hall の方法をこれらの粉末化した再焼結サンプルに適用した. 面方向によって大きな応力の差がうまれてしまい, 定量的な比較はできないが, 高温長時間で焼結するほど傾きが小さくなっていく傾向をみる事ができる. 粉末化して XRD 測定をおこなった as grown サンプルの Williamson-Hall プロットと比較すると*⁷, 1000 °C が示した傾きとほぼ同じかそれより少し小さい. つまり, 再焼結サンプルでは”結晶子内” *⁸の格子間隔の不均一性が大きくなる. Fig. 3.3.11 からは 800 ~ 900 °C 程度の温度で境界が存在し, それ以下の温度では不均一歪みが増大傾向にある. これは試料粉碎時に生じた不均一歪みが焼結温度の上昇に伴い, 減少する事を示す. 800 °C の焼結では, 格子面の間隔が不均一な状態に取り出される. 900 °C 以上の温度で再焼結する事で試料粉碎時に生じる不均一歪みは as grown サンプルを粉碎した場合と同程度となる.

*⁶ 900 °C の再焼結でフッ素濃度の減少が最も少ないという結果と, 関連は明らかではないが, 合成経路によっては $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が 900 °C の低温合成でも得られたという報告がある. [120, 150],

*⁷ Fig. 3.3.5 参照

*⁸ 粉末化したサンプルはほぼ 1 μm 以下の粒径を持っており, 本研究で合成した as grown サンプルの結晶子サイズが 10 μm ~ 30 μm である事を考慮すると, 粉末の一つ一つはほぼ単結晶できており, 結晶子間の歪みはあまり考慮されない

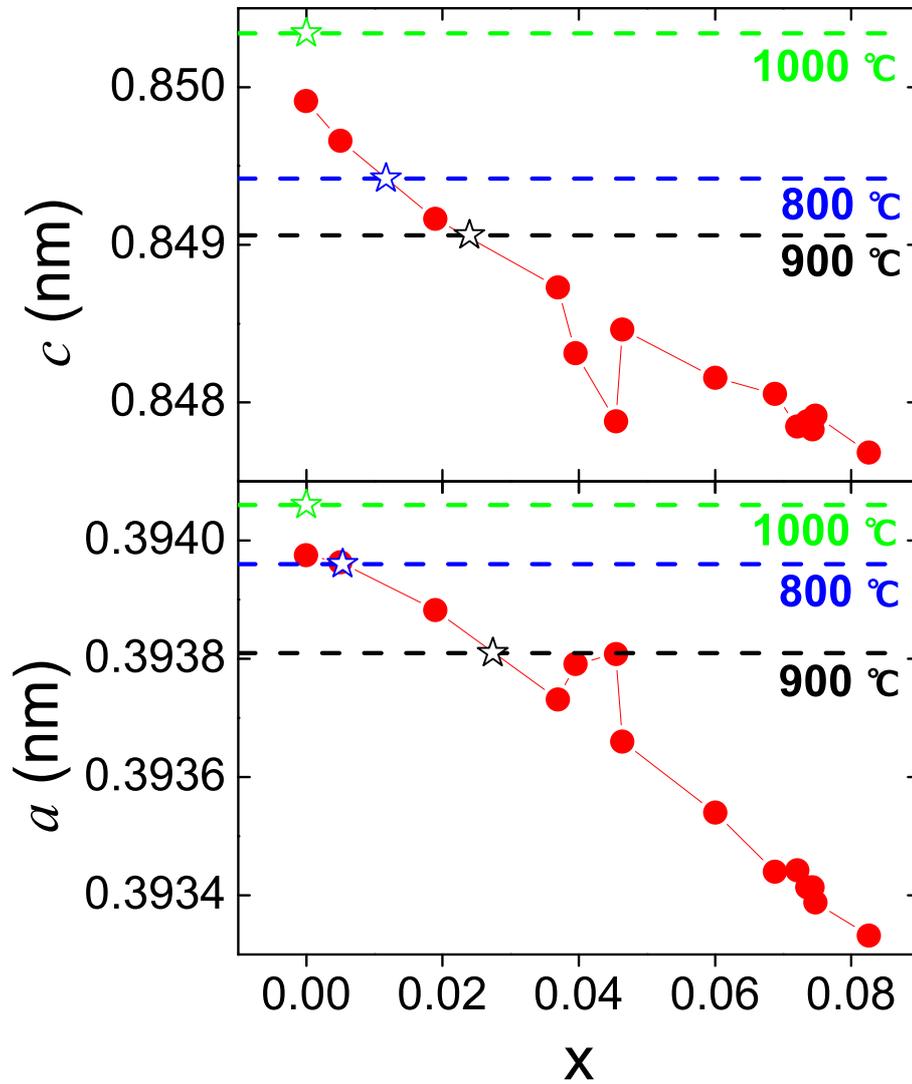


Fig.3.3.10 Lattice parameter of a - and c -axes as a function of F concentration (x). Red solid circle shows the data obtained from a previous study [124]. Dotted lines show lattice parameters of a - and c -axes for resintered samples under different heat treatment conditions described in the figure.

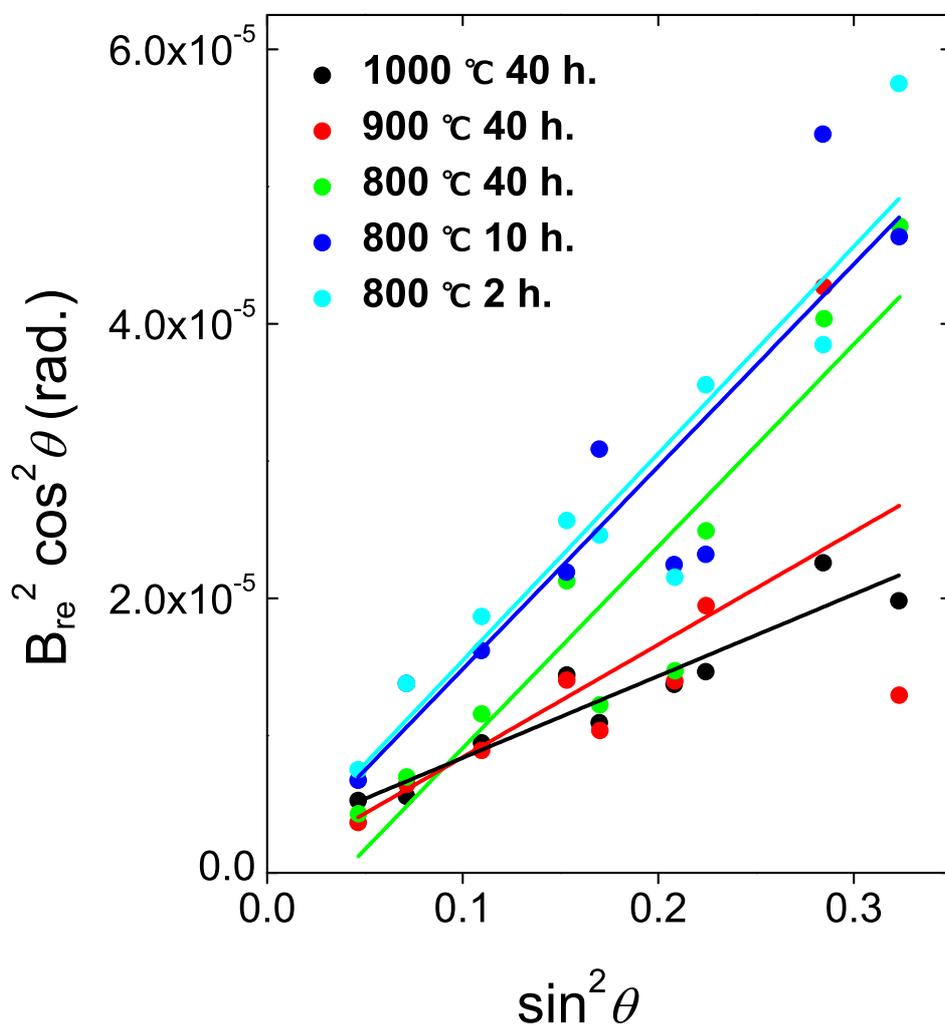


Fig.3.3.11 Williamson-Hall plots for the powder of resintered samples under different heat treatment conditions described in the figure. Each colored line denotes the best fit straight line.

3.3.4 再焼結による超伝導特性の変化

Fig. 3.3.12 に再焼結したサンプルの電気抵抗率の温度変化を示す。すべての再焼結サンプルで超伝導は示されず、その振る舞いは母相 SmFeAsO の電気抵抗率の変化と同様に 150 K 付近にキックが見られる*⁹。フッ素濃度が減少した事によって、より母相である SmFeAsO に組成が近付いたためである。また、黒の矢印は 25~30 K 付近でキックが観

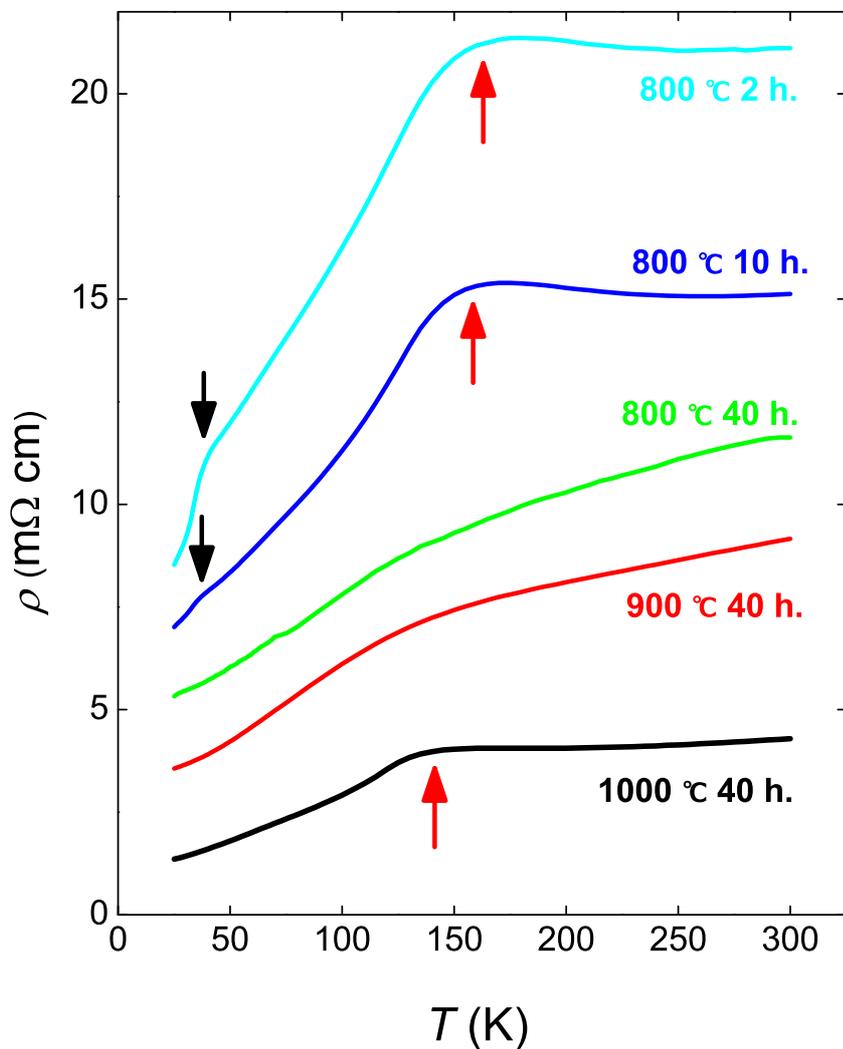


Fig.3.3.12 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for resintered samples under different heat treatment conditions described in the figure.

*⁹ 3.2.1 参照

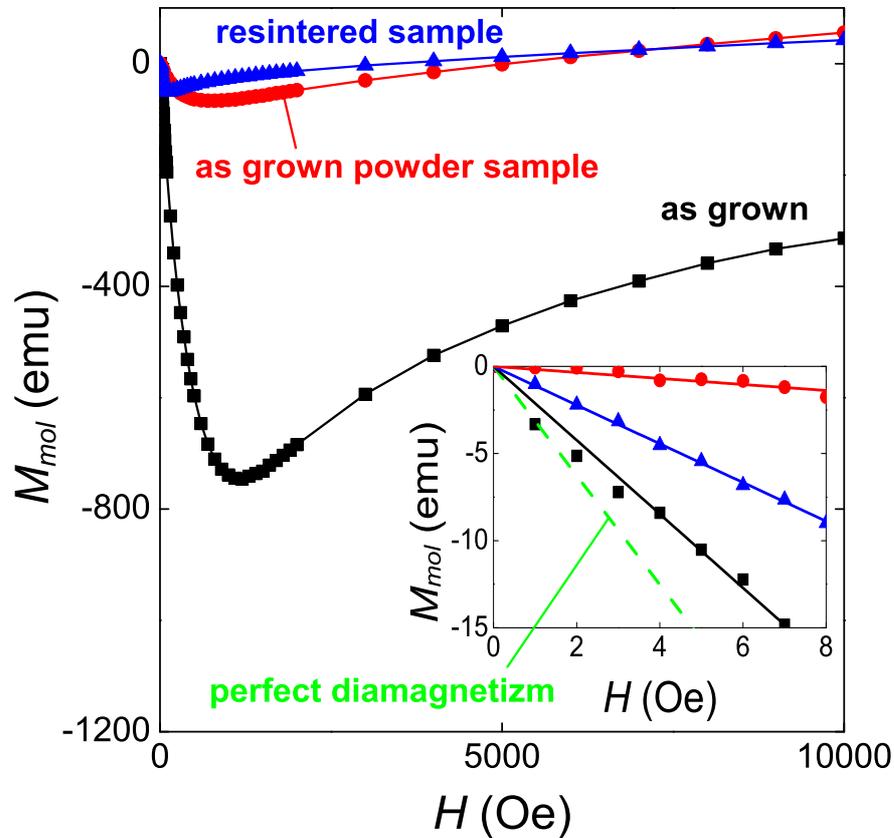


Fig.3.3.13 Magnetization (M_{mol}) versus magnetic field (H) of samples (as grown sample: black squares, the powder of as grown sample: red circles and resintered sample at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 40 hours: blue upward triangles) from 0 Oe to 10000 Oe at $T = 4.2\text{ K}$. Inset shows an extended figure. The solid line on the each symbol is the best fit straight line at $H = 0\text{--}8\text{ Oe}$. The green dashed line denotes M_{mol} of the perfect diamagnetism.

測されるので、一部の結晶内で超伝導特性が残っている可能性が示唆される。しかし、低温で短時間の焼成ではウィークリンクが強く、超伝導流が結晶粒子間を飛び越えて流れる事は難しい。また、この $25\text{--}30\text{ K}$ 付近のキンは $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 40 時間熱処理を施した再焼結サンプルでは完全に消失している。低温で短時間の焼結になるほど電気抵抗率が高くなっているが、これは、粒子間のウィークリンクによる影響と、Fig. 3.3.11 から示されるように、低温短時間のサンプルでは結晶内の歪みが大きい事に起因する。電気抵抗率はキャリア濃度と移動度によって決まるので、歪みが小さくなり、移動度が大きくなる事で抵抗は小さくなる。 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の再焼結サンプルは、Fig. 3.3.11 から結晶内の歪みが小さい事がわかる。

Fig. 3.3.13 に SQUID 測定による結果を示す。また、挿入図は原点付近の磁化率の傾き

Table 3.3.1 Superconducting volume fraction for samples.

sample	superconducting volume fraction
as grown sample	68 %
as grown powder sample	34 %
resintered sample at 900 °C	60 %

を示している。ここで得られた超伝導体積分率を Table. 3.3.1 にまとめる。この測定では as grown サンプル, 900 °C で 40 時間の熱処理を施した再焼結サンプル, 粉末化サンプル^{*10}の三種類について行った。ただし, 粉末化サンプルは金属シース内に充填し, 圧延されているので, 焼結はされていないが固形の状態を保っている。超伝導粉末の磁化測定では粒間を通過する磁束が表面から侵入長だけ超伝導内部に侵入するために, 超伝導体積分率が低下し, 測定における反磁性磁化は小さく見積もられる。粉末化サンプルは焼結されていないため, 8 % 程度の十分なフッ素ドーピングはされているが, ウィークリンクが強いサンプルだと言える。一方, 900 °C で 40 時間の再焼結サンプルでは 3.3.2 からわかるようにフッ素濃度は 3% 程度である。両者の $M-H$ カーブにおけるピークの位置としては, ほぼ同程度の磁化を示したが, as grown に対しては相当小さな値を取る。また, 超伝導体積分率はそれぞれ 60 %, 34 % であり, 再焼結を行う事で高い値を示す。これは再焼結でウィークリンクが改善された事に起因する。再焼結したサンプルではこのウィークリンクの改善により粒間を通り抜ける磁束が少ない。また本研究では, 超伝導体積分率を 10 Oe 以下の低磁場で測定しており, 低磁場では超伝導が破壊されないので超伝導体積分率としては大きい値が導かれる。しかし, 結晶中の低フッ素濃度も影響して, わずかな磁場の印加で崩壊するような微弱な超伝導状態が広く分布していると言える。一方, 粉末化サンプルでは高いフッ素濃度を有するが, 粉末最表面を磁束が通過していくために 34 % と低い超伝導体積分率となる。

3.3.5 熱処理時のフッ素の挙動

粉末化せず, 熱処理のみを $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ へ施した場合の影響を調べるため, Fig. 3.3.14 に, 再焼成サンプルの表面を XRD で測定したデータと, 表面を研磨した後のデータを as grown サンプルと比較した。^{*11} また, Fig. 3.3.15 においてはこれら二つの

^{*10} as grown サンプルを粉末化して熱処理を加えないサンプル (粉末化サンプル: as grown powder sample).

^{*11} as grown サンプルをバルク形状のまま石英管に真空封入して, 900 °C で 40 時間再焼成したサンプル (再焼成サンプル: resintered as grown sample).

サンプルの格子定数と, 900 °C で 40 時間熱処理を施した再焼結サンプルの格子定数を示した.

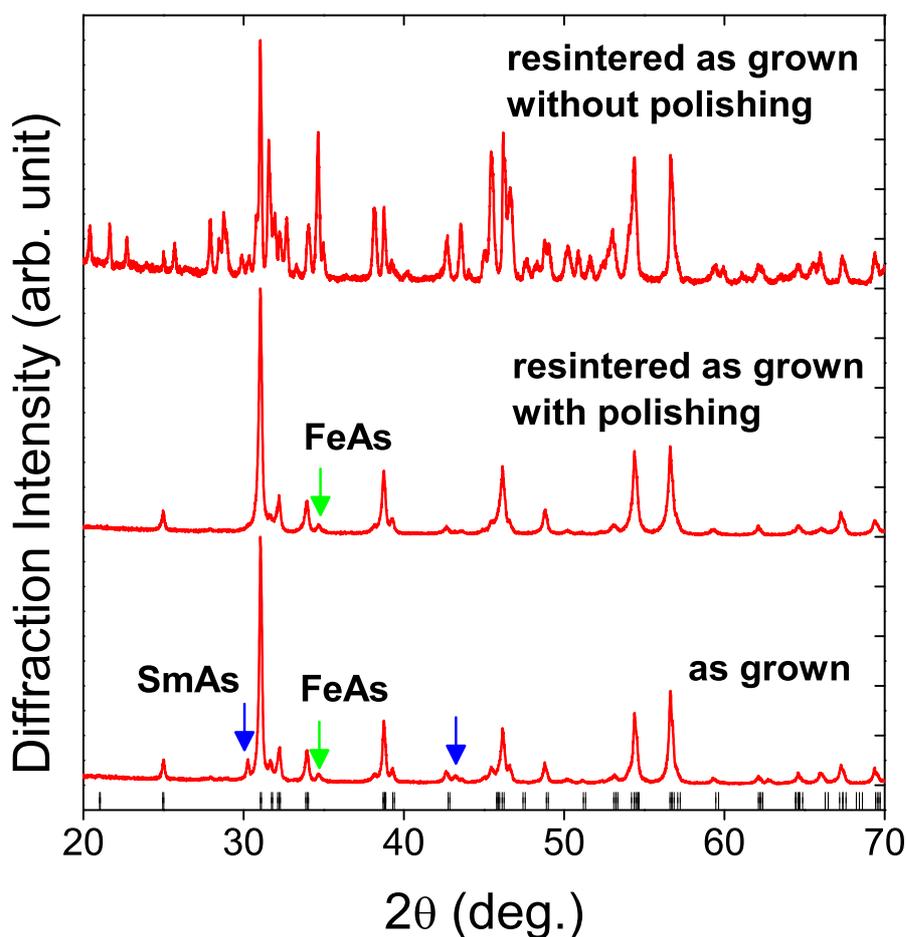


Fig.3.3.14 XRD patterns for as grown sample, resintered as grown sample with polishing and resintered as grown sample without polishing. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure.

XRD 測定からは, 再焼成により表面では多量の不純物が析出するが, サンプル表面を研磨すると, この不純物は取り除かれる. おもしろい事に研磨後の XRD 測定から, as grown サンプルでは存在していた SmAs などの不純物相が再焼成前より減少した. すなわち, 再焼成の際に $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ 相からの不純物の分解は表面で行われ, 結晶内部ではむしろ不純物相が減少する. 格子定数を比較すると, 再焼成サンプルは as grown サンプルと比べて格子定数が大きくなっており, フッ素の減少が伺える. これは, 最表面の $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ 相が分解され SmOF が析出したのではなく, 熱拡散により内部のフッ素が拡がり, 最表面で不純物となり, バルク固体全体から, フッ素濃度を減少させる.

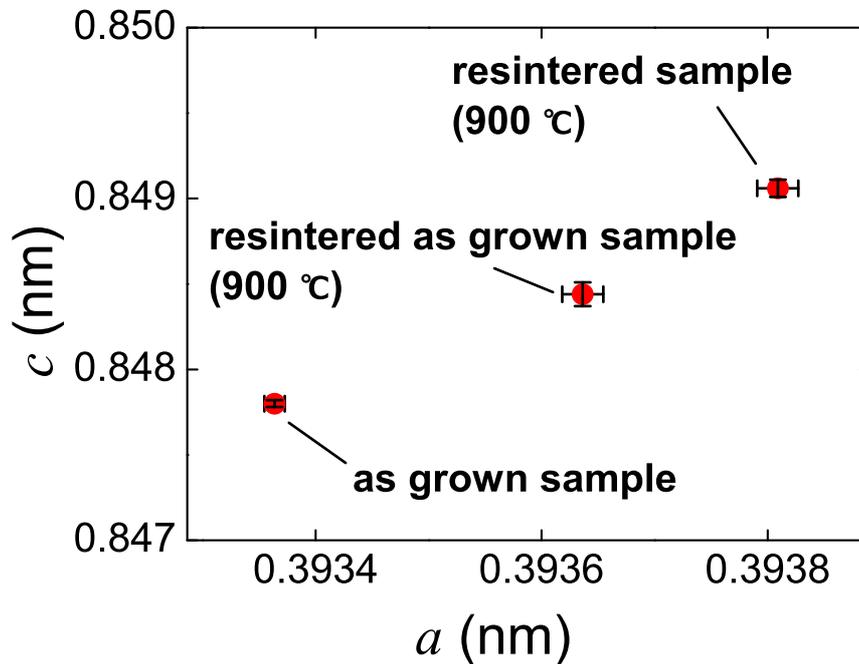


Fig.3.3.15 Lattice parameter of a -axis versus c -axis for as grown sample, resintered sample and resintered as grown sample.

Fig. 3.3.16 に示した電気抵抗率の温度変化においても超伝導転移温度は 10 K 程度減少した。

Fig. 3.3.15 において、これらのフッ素濃度は as grown サンプルと再焼成サンプル、再焼結サンプルでそれぞれ 8 %, 5 %, 3 % である。同じ温度で同じ時間焼成した再焼結サンプルの格子定数、が再焼成サンプルに対して大きくなり、フッ素濃度が減少するのは、一度粉末状にする事で粒子間に隙間ができるため、表面積が増加し、結晶内からフッ素を含む不純物に分解する領域が広がる事に起因する。Fig. 3.3.17 に再焼成後に表面を研磨したサンプルと再焼成前のサンプル表面の写真を示す。二つのサンプル表面には 10 ~ 30 μm 程度の結晶子が並んでおり、熱処理による結晶子サイズの明らかな変化は見られない。

また、Fig. 3.3.18 に as grown サンプルと再焼成サンプルの Williamson-Hall プロットを示す。再焼成後に不均一歪みが明らかに増化している。これらの試料はバルク形状のまま XRD 測定しているため、粉末化に起因する結晶面間隔の歪や、Fig. 3.3.17 で確認したように結晶子サイズの変化は考えられない、この不均一歪みの増加はフッ素の熱拡散移動で生じる結晶の歪みが関係している。

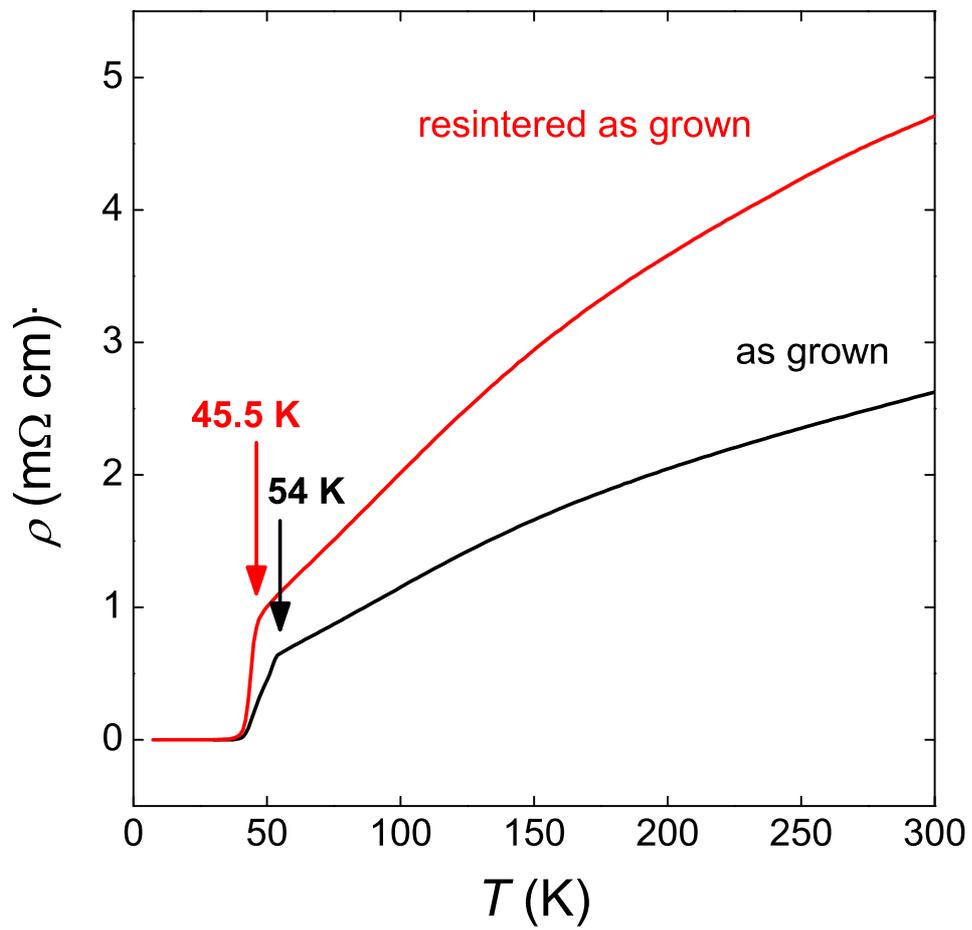


Fig.3.3.16 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for as grown sample and resintered as grown sample.

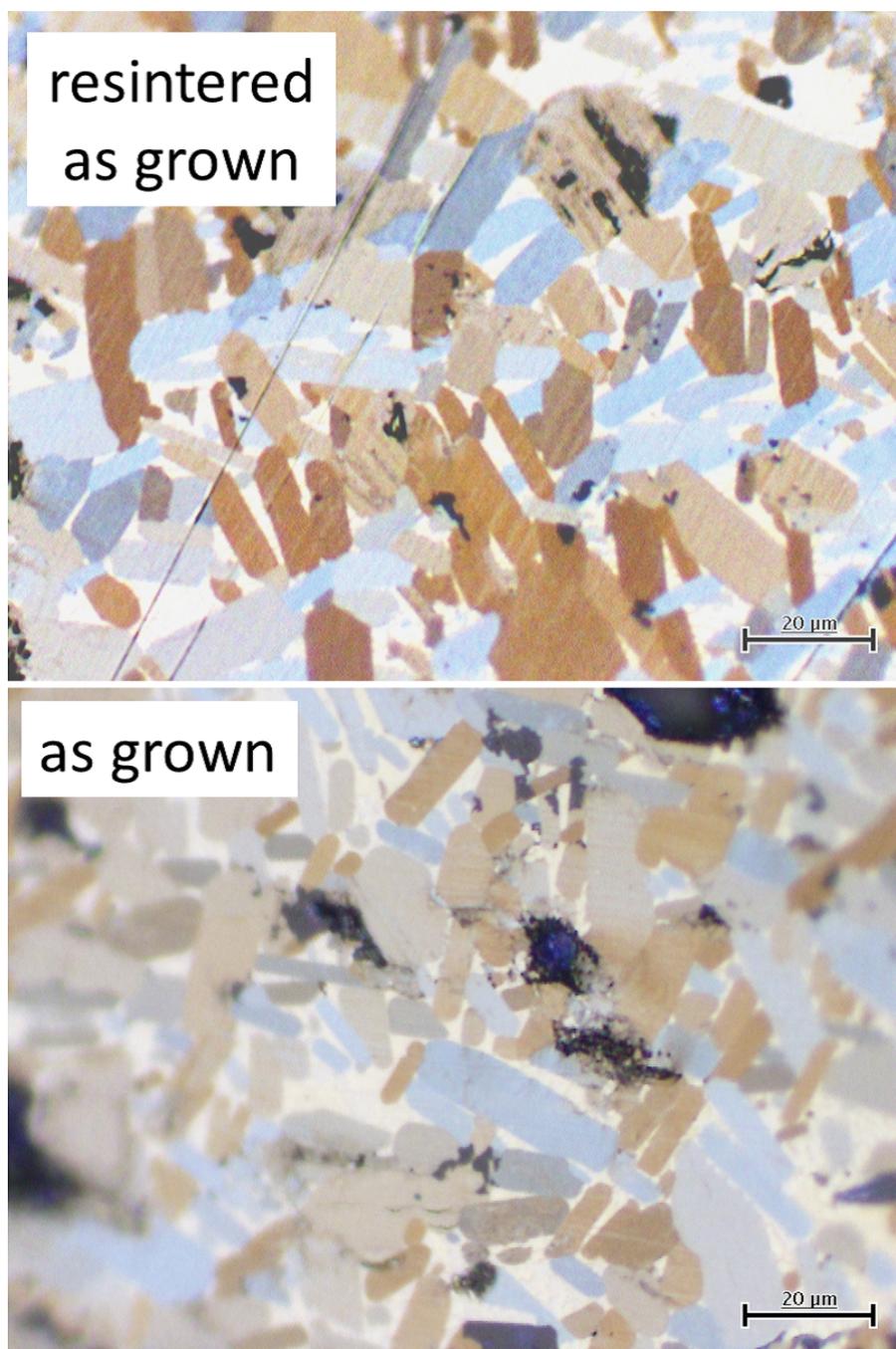


Fig.3.3.17 Image of polished surface for as grown sample and resintered as grown sample.

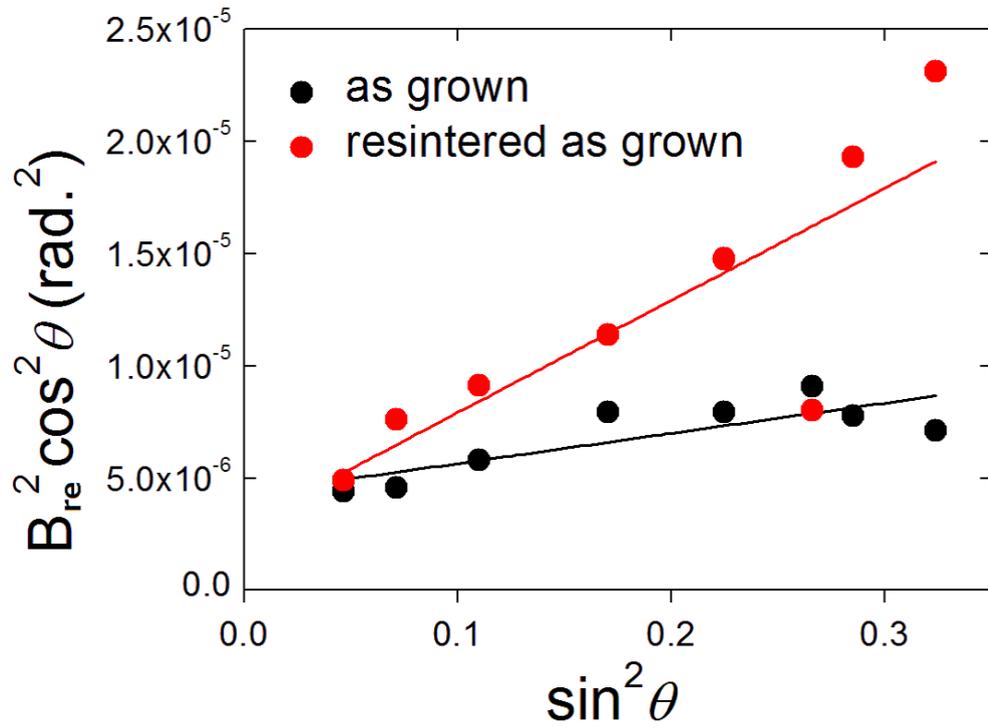


Fig.3.3.18 Williamson-Hall plots for the bulks of as grown sample and resintered as grown sample. Each colored line denotes the best fit straight line.

3.4 本章のまとめ

本章で得られた主要な結果を次にまとめる.

1. 本研究で採用した合成経路を用いた $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ では, 不純物相がほとんどなく, フッ素の仕込み量 x からの組成変化が少ない $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を作製する事が可能であった. また, $x = 0.08$ ではこの系におけるほぼ最大の超伝導転移温度を確認した.
2. 再焼結サンプルでは, 不純物相である SmOF の析出や, 格子定数の増加から, 結晶内部でフッ素元度が減少している事が確認された. また, 再焼結時の熱処理温度としては $900\text{ }^\circ\text{C}$ の時, 最も主相の分解が少ない事を見出した.
3. 再焼結サンプルの電気抵抗率測定からは, フッ素濃度の減少に起因した, 非超伝導化が確認され, 母相の SmFeAsO と同様に 150 K におけるキックが確認された.
4. 再焼成サンプルでは, 表面で不純物が生成される一方, 結晶内部では不純物が減少する. さらに電気抵抗率測定からは超伝導特性の低下が見られた. すなわち, フッ素は結晶内で安定に存在しておらず, 熱拡散で移動しながら, 物質最表面で不純物化する. そのため粉碎する事によって試料の表面や隙間が増加し, 再焼結サンプルではより多くのフッ素が減少する事を明らかにした.

第 4 章

反応性固相バインダー法の確立

4.1 本章の目的

in-situ PIT 法が原料を直接金属シーす材に充填するのに対して, *ex-situ* PIT 法では原料を高温で一度焼成した超伝導粉末を充填するので, 焼結密度を十分に上げられるという点で, 良質な超伝導線材を作成できる可能性がある. *ex-situ* PIT 法を用いて超伝導線材を作成する際, 一度粉碎した超伝導物質を再度焼き固める工程が加わる. Sm-1111 鉄系超伝導体では, この工程で超伝導特性が大幅に劣化する事が第 3 章により明らかになった. その要因は, 再焼結時に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が分解して, フッ素を含む不純物が生成されるためである. これを解決するために, 粉碎の過程で超伝導試料にバインダーを混入し再焼結を行う. バインダーの役割は弱結合 [151, 152] を解消するように反応を促し, 再度 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相を生成する事である. バインダーとして有機物を使用した例では結晶内の欠陥やクラックが減少したという報告や, 結晶粒が大きくなり相対的に密度が増したと言う報告などがある [153–157]. 有機物は融点が低く低温で反応を促すというメリットはあるが, 我々は不純物を残さないような無機物のバインダーを採用した. 本章では, 再焼結後に高フッ素濃度の $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を得るために, バインダーを添加する事で, 固相反応により再度 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相を生成する. この手法を, 反応性固相バインダー (reactive solid state binder, RSB) 法と名づけ, このプロセスの開発を目的とした.

4.2 実験結果

4.2.1 SmF_3 粉末を用いたフッ素置換効果

Fig. 4.2.1 に SmF_3 を用いたバインダーサンプルの XRD の結果を示す. 図中に示した矢印は as grown の試料と比べて強度が大きい不純物ピークを指している. これらの不純物の中でも SmOF が特に目立つ. これは, FeAs 等の不純物が明らかに増加しているの

SmF_3 を過剰に入れたことで、フッ素が取り込まれるよりも、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の分解が進んだ事に起因する。

Fig. 4.2.2 に電気抵抗率の結果を示す。ここでは as grown サンプルよりかなり高い電気抵抗率を示す結果を得た。これを Fig. 3.3.12 と比較すると、この試料では 950°C で 40 時間の焼成を行ったにもかかわらず、 900°C の再焼結サンプルよりも高い電気抵抗率を示している。また、 800°C の再焼結サンプルで見られた、熱処理が不十分であるために生じる不均一歪みはないので、バインダーを使用する事による不純物の増加とフッ素濃度の減少が電気抵抗率増加の原因として挙げられる。また、図中には矢印で示した 150 K におけるキックが確認できる。これは低フッ素濃度時に見られる構造・磁気相転移である。

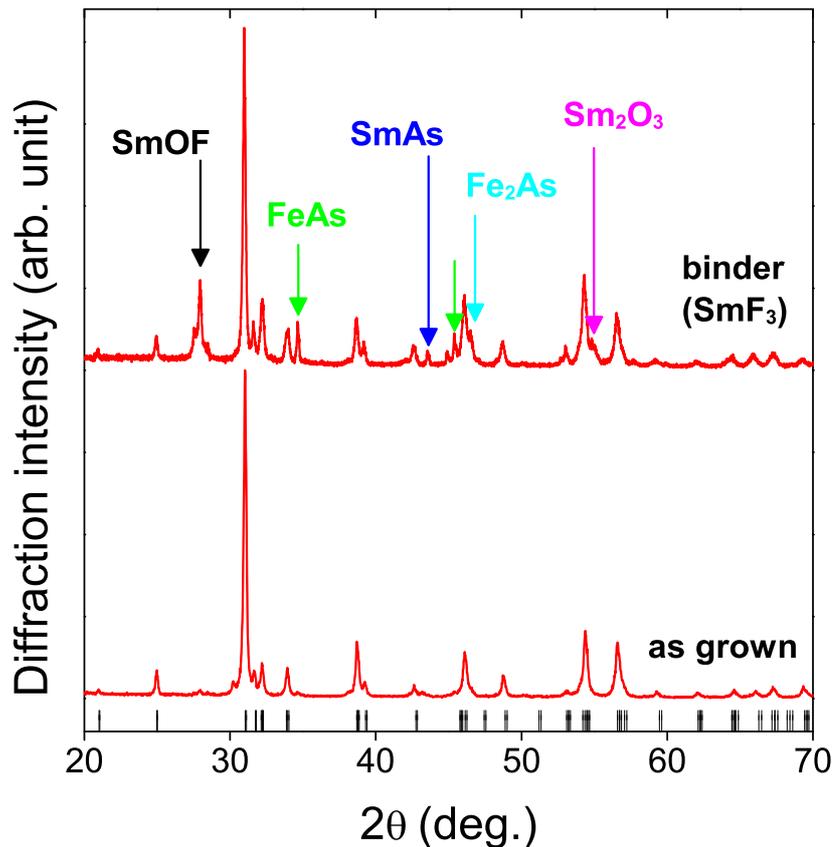


Fig.4.2.1 XRD patterns for as grown sample and resintered sample with SmF_3 binder. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure and is placed on the impurity phase which show bigger intensity than the impurity phase in as grown sample.

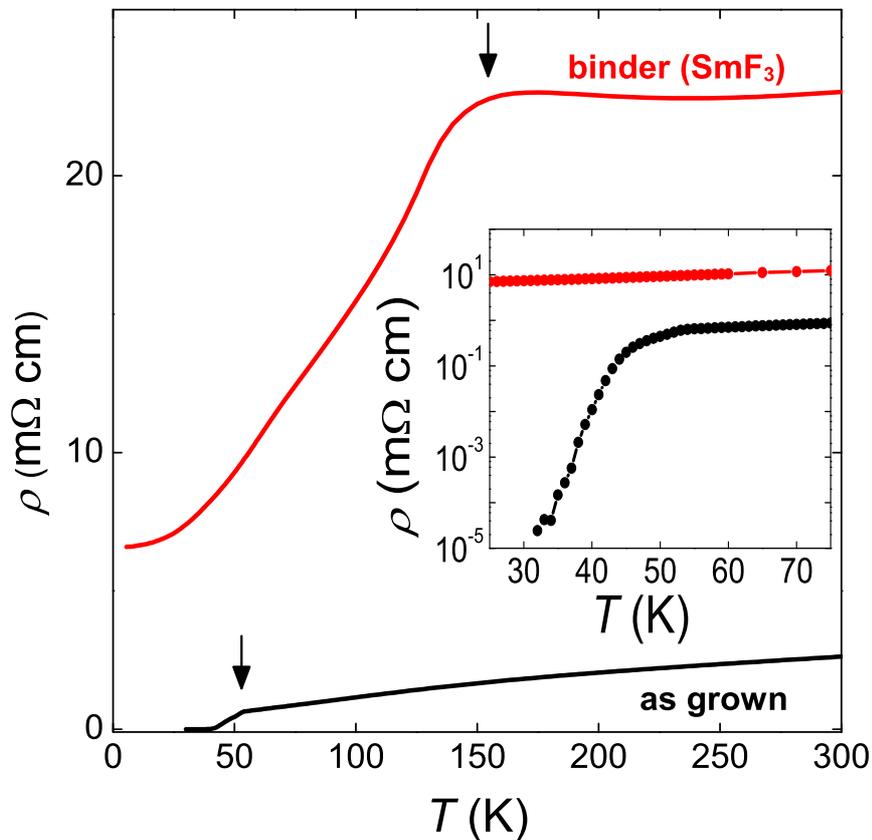


Fig.4.2.2 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for as grwon sample and resintered sample with SmF_3 binder.

4.2.2 SmF_3 粉末と FeAs 粉末を用いたフッ素置換効果

Fig. 4.2.3 に SmF_3 粉末と FeAs 粉末を用いたバインダーサンプルの XRD の結果を示す。図中に示した矢印は as grown の試料と比べて強度が大きい不純物ピークを指している。バインダーの添加量を $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に対して、5 %、10 %、15 % 増加するに従って、すべての不純物ピークが増加した。特に SmOF のピークは顕著にその増加を確認した。

Fig. 4.2.4 に SmF_3 粉末と FeAs 粉末を用いたバインダーサンプルの電気抵抗率の温度変化を示す。 SmF_3 粉末のバインダーサンプルと比べると超伝導転移点付近に見られる電気抵抗率の急激な減少をハッキリと確認した。これを $T_c(\text{onset})$ であるとみなし、図中に矢印で示した。また、 SmF_3 粉末を使用した際に見られる 150 K 付近のキックが消失している事から、ある程度フッ素が結晶内に取り入れられている。300 K における電気抵抗率はバインダーの添加量が増えるに従って増加しており、原因として不純物の増加に伴う移

動度の減少が挙げられる。挿入図は 25 K から 60 K における電気抵抗率の拡大図である。また、残留抵抗に関しても、添加量の増加に伴い大きくなっている事がわかる。5 % のサンプルで残留抵抗は最も小さかったが、25 K においてゼロ抵抗を確認する事はできなかった。 $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{zero})$ $T_c(\text{middle})$ と $R(300\text{K})/R(25\text{K})$ を Table. 4.2.1 にまとめる。

Table 4.2.1 $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{zero})$ $T_c(\text{middle})$ and $R(300\text{K})/R(25\text{K})$ for as grown sample and resintered samples with different amount of $\text{SmF}_3 + \text{FeAs}$ binder.

Sample	$T_c(\text{onset})$	$T_c(\text{zero})$	$T_c(\text{middle})$	$R(300\text{K})/R(25\text{K})$
as grown	54.0 K	31.3 K	47.3 K	-
5 %	42.6 K	-	41.0 K	$1.09(\times 10^3)$
10 %	51.6 K	-	50.0 K	368
15 %	54.3 K	-	52.7 K	22.7

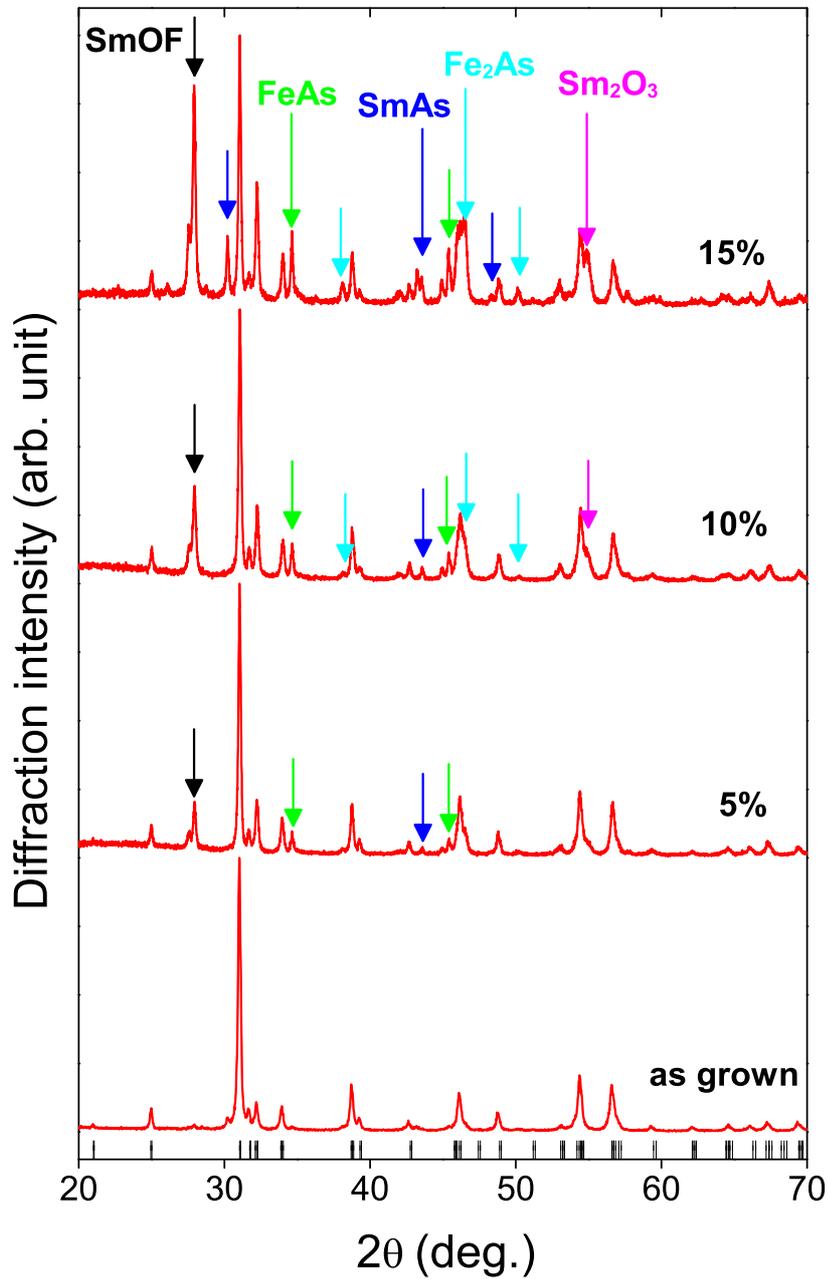


Fig.4.2.3 XRD patterns for as grown sample and resintered samples with different amount of $\text{SmF}_3 + \text{FeAs}$ binder. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure and is placed on the impurity phase which show bigger intensity than the impurity phase in as grown sample.

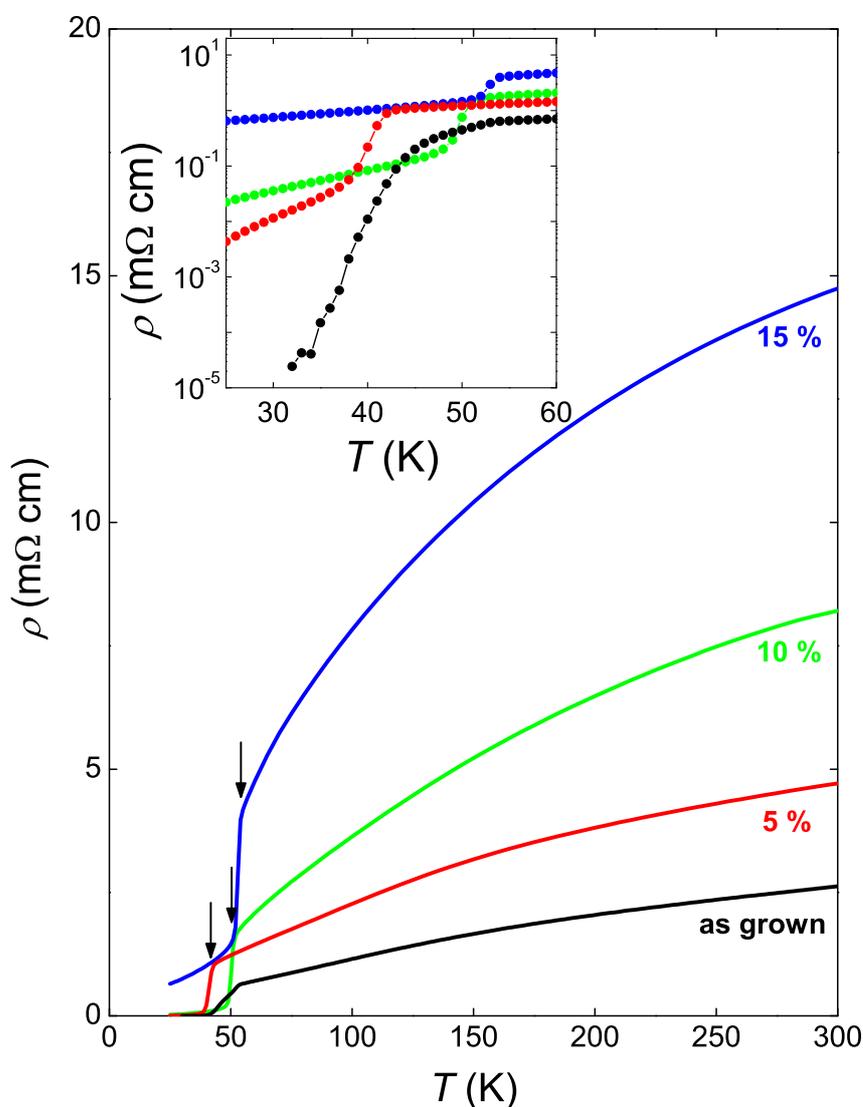


Fig.4.2.4 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for as grown sample and resintered samples with different amount of $\text{SmF}_3 + \text{FeAs}$ binder. Inset shows an extended figure from 25 K to 60 K.

4.2.3 SmF_3 粉末と 233 粉末を用いたフッ素置換効果

Fig. 4.2.5 に SmF_3 粉末と 233 粉末を用いたバインダーサンプルの XRD の結果を示す。図中に示した矢印は as grown の試料と比べて強度が大きい不純物ピークを指している。熱処理条件を変えたすべてのサンプルにおいて、 SmOF 、 FeAs 、 SmAs の不純物ピークの増加を確認したが、ほとんどのピークが $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を示しており、他のバインダーに比べても不純物の割合が圧倒的に少ない。

Fig. 4.2.6 に SmF_3 粉末と 233 粉末を用いたバインダーサンプルの電気抵抗率の温度変化を示す。また挿入図は 25 K から 60 K における超伝導転移点付近の電気抵抗率の拡大図を示す。 SmF_3 粉末や、 SmF_3 粉末と FeAs 粉末のバインダーサンプルと異なり、全てのサンプルで明らかな超伝導転移点を確認した。 25 K においては 800 °C で焼結したサンプルに残留抵抗値がみられたが、低温ではすべてのサンプルでゼロ抵抗を示した。これは不純物が減少した事による効果が大い。また、 as grown のサンプルで見られた超伝導転移点における緩やかな電気抵抗率の降下はより急峻になり、結晶内でより均一なフッ素分布を実現した。 900 °C で再焼結したサンプルが超伝導転移点以上で最も小さい電気抵抗率を示しており、超伝導転移点に関してもこのサンプルが最も高い値を示した。ここで得られた $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{zero})$, $T_c(\text{middle})$ and $R(300\text{K})/R(25\text{K})$ を Table. 4.2.2 にまとめる。

Table 4.2.2 $T_c(\text{onset})$, $T_c(\text{zero})$, $T_c(\text{middle})$ and $R(300\text{K})/R(25\text{K})$ for as grown sample and resintered samples with $\text{SmF}_3 + 233$ binder under different heat treatment conditions.

Sample	$T_c(\text{onset})$	$T_c(\text{zero})$	$T_c(\text{middle})$	$R(300\text{K})/R(25\text{K})$
as grown	54.0 K	31.3 K	47.3 K	-
800 °C	50.5 K	23.1 K	48.0 K	$4.46(\times 10^4)$
850 °C	53.3 K	26.3 K	52.1 K	-
900 °C	55.2 K	42.5 K	53.6 K	-
950 °C	52.7 K	42.7 K	51.8 K	-

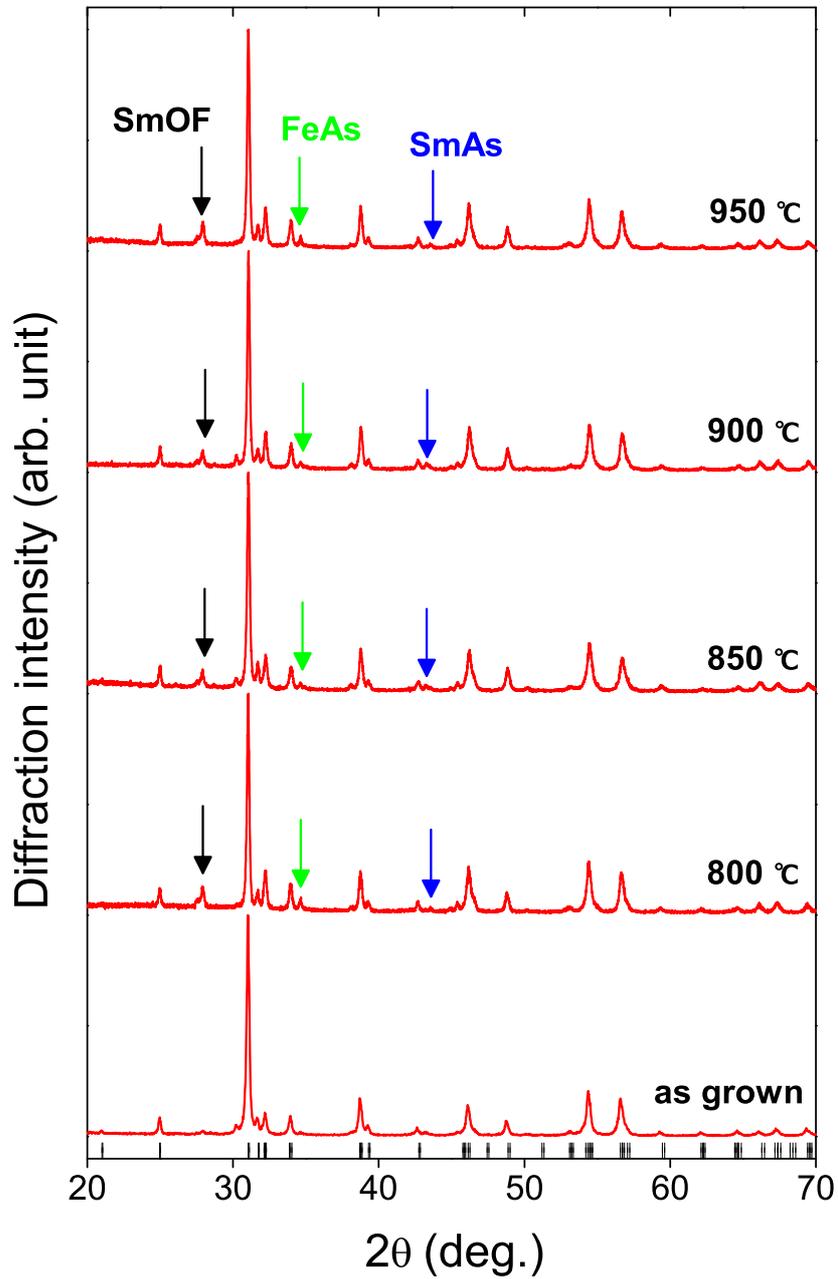


Fig.4.2.5 XRD patterns for as grown sample and resintered samples with SmF_3 + 233 binder under different heat treatment conditions described in the figure. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$. Each colored arrow denotes impurity phase described in the figure and is placed on the impurity phase which show bigger intensity than the impurity phase in as grown sample.

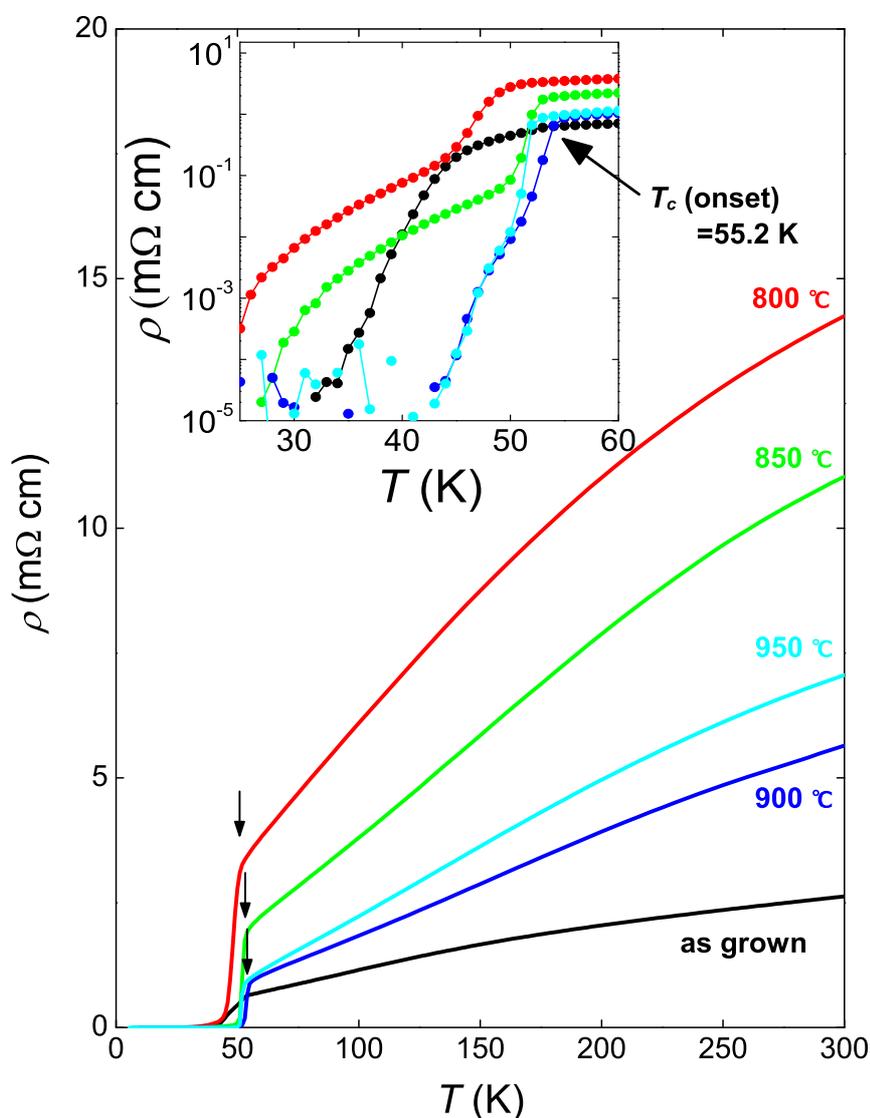


Fig.4.2.6 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for as grown sample and resintered samples with $\text{SmF}_3 + 233$ binder under different heat treatment conditions described in the figure. Inset shows an extended figure from 25 K to 60 K.

4.2.4 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における反応性固相バインダー法の検討

Fig. 4.2.7 に使用したバインダー別に格子定数の値を示した。 SmF_3 を用いたバインダーサンプルでは a 軸, c 軸とも大きな格子定数を示しており, フッ素の部分置換は確認されなかった。また SmFeAsO の母相と比較して c 軸はかなり大きく伸びている事がわかる。この物質は層状構造をとっており, Fig. 4.2.1 の XRD 測定からも多くの不純物を確認できるので, 比較的隙間の大きい層間にそれらが混入して c 軸に伸びる結果となっ

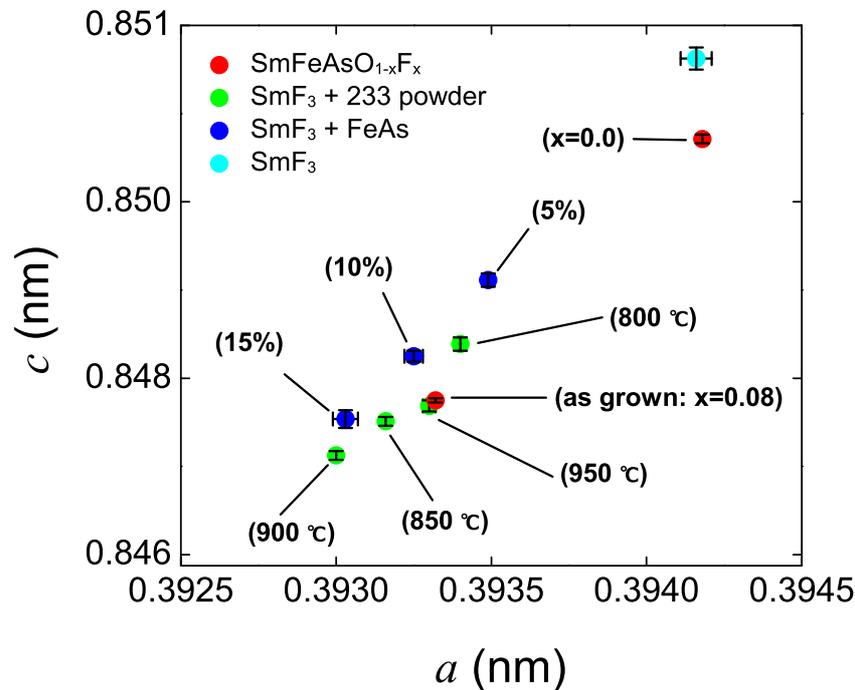


Fig.4.2.7 Lattice parameter of a -axis versus c -axis for $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ samples and each resintered sample with various binder.

た. SmF_3 と FeAs を用いたバインダーサンプルの場合, バインダーの混入量が 5 %, 10 %, 15 % となるにしたがって格子定数の減少が見られ, フッ素が結晶内に取り込まれている. Fig. 4.2.4 の電気抵抗率測定からも, $T_c(\text{onset})$ の値はドーピング量に従って増加している. 15 % における格子定数は完全に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の $x = 0.08$ の時の値より小さくなっており, 十分なフッ素部分置換が行われている. しかし, Fig. 4.2.3 の XRD 測定からもわかるように, SmF_3 と FeAs を用いたバインダーサンプルの場合, 得られるサンプルには多量の不純物が含まれており, かなり大きな残留抵抗が存在する. 格子定数からもこれらのサンプルでは不純物が少ないサンプルと比較して c 軸が伸びている. 原因としては, SmF_3 の場合と同様に層間への不純物の混入が挙げられる. SmF_3 と 233 粉末を用いたバインダーサンプルでは, 800 °C, 850 °C, 900 °C, と格子定数は次第に小さくなっているが, 950 °C の時に格子定数の増加が見られた. Fig. 3.3.9 の再焼結サンプルから得られた結果と同様に, バインダーサンプルの場合も, 900 °C の再焼結で最も格子定数が小さくなった. この温度での再焼結が比較的フッ素を結晶内に取り込みやすい事が示唆される. 900 °C の焼結では, as grown サンプルより相当小さい格子定数を示し, 再焼結後の高フッ素濃度化が実現された. c 軸に関する伸びも比較的抑えられており, Fig. 4.2.5 の XRD 測定から示されるように, 不純物量はこれまでのバインダーに比べて明らかに少な

くなっている事と対応する。実際、この不純物量を減少させた事で Fig. 4.2.6 の電気抵抗率測定からは、ゼロ抵抗を観測した。本研究ではこの SmF_3 粉末と 233 粉末の混合物をバインダーとして採用する。以後特に断らない限り SmF_3 粉末と 233 粉末の混合粉末の事をバインダーと呼ぶ。

800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C で再焼結したバインダーサンプルの Williamson-Hall プロットを Fig. 4.2.8 に示す。Fig. 3.3.11 では、800 °C の再焼結サンプルが他のサンプルと比べて大きな傾きを示したが、バインダーを用いると、800 °C の焼結であっても、他のサンプルとほぼ同じ程度の不均一歪の傾きを示した。図中の紫で示した直線がバインダーを用いずに 800 °C で再焼結した場合の近似直線であり、青色がバインダーを用いて 800 °C で再焼結した時の近似直線である。バインダーを用いた事により不均一歪の減少が確認できる。

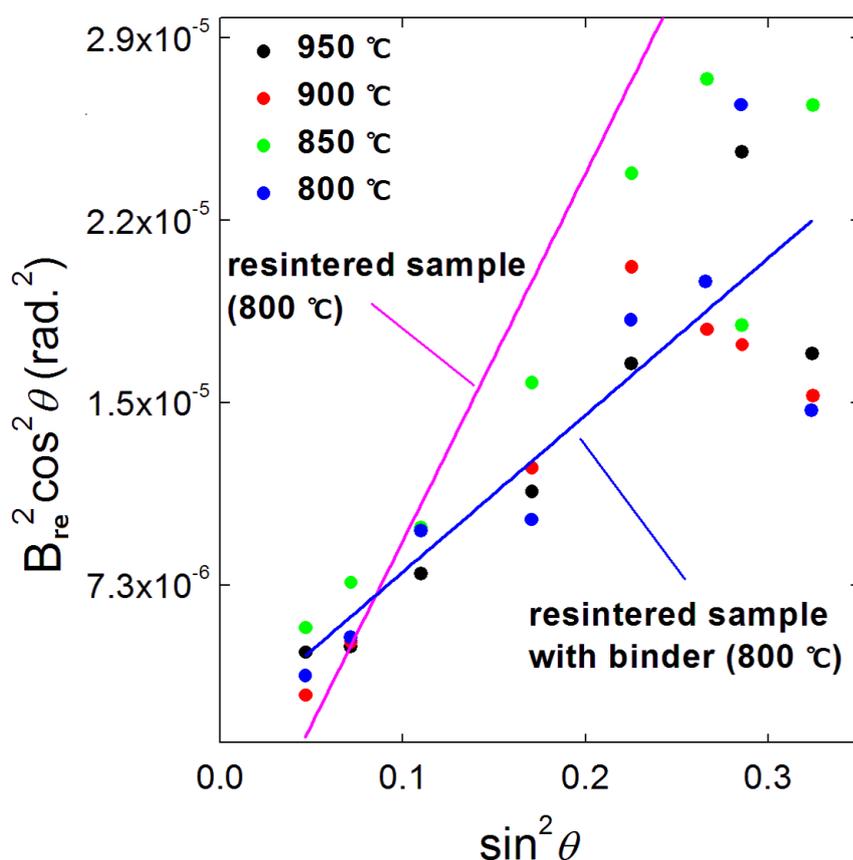


Fig.4.2.8 Williamson-Hall plots for resintered sample and resintered samples with binder under different heat treatment conditions. Purple line denotes the best fit straight line for resintered sample at 800 °C. This data is also shown in Fig. 3.3.11. Blue line denotes the best fit straight line for resintered sample with binder at 800 °C.

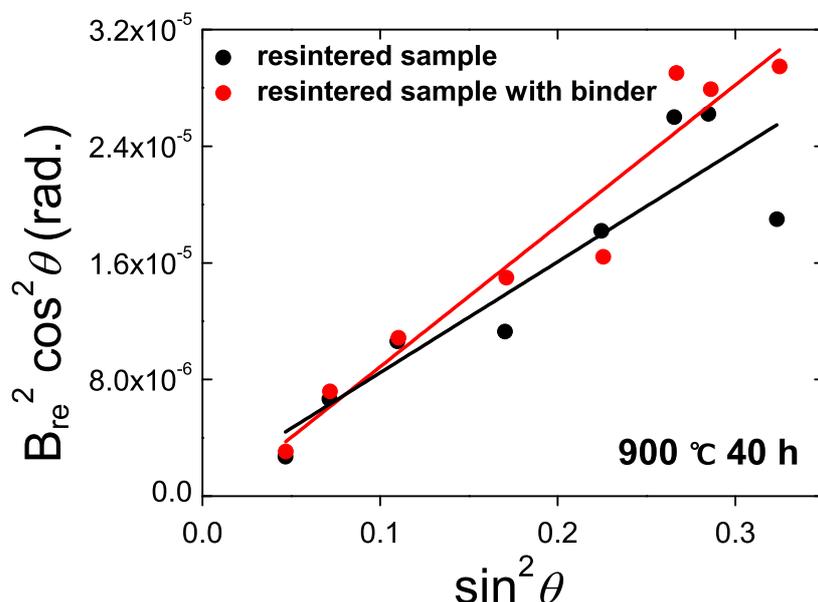


Fig.4.2.9 Williamson-Hall plots for the bulk resintered sample and resintered sample with binder. Each line denotes the best fit straight line.

900 °C のバインダーサンプルでは、格子定数の結果から、as grown サンプルより多くのフッ素が置換されているが、Fig. 4.2.6 の電気抵抗率の結果からは、超伝導転移点以上で電気抵抗率が、as grown サンプルよりも大きい。Fig. 3.3.11 で議論したように一度粉砕して再焼結すると、粉砕時に生じる不均一歪みが残ったままになり、Williamson-Hall プロットの傾きは、バインダーサンプルで $9.7 \times 10^{-5} \text{ rad}^2$ となるのに対して、as grown サンプルでは $1.3 \times 10^{-5} \text{ rad}^2$ である。このように粉末化する時に生じる結晶内の不均一歪みによって、両者で大きな移動度の差が生じ、as grown サンプルの方が低い電気抵抗率を示すと考えられる。また、900 °C のバインダーサンプルの傾きと、同じ 900 °C の再焼結サンプルの傾きに差はほとんどなく、この場合は、フッ素置換濃度が高いバインダーサンプルで電気抵抗率は小さくなっている。このバインダーの有無による Williamson-Hall プロットの傾きはバルク形状で測定した XRD 結果からもほぼ違いは見られなかった。Fig. 4.2.9 にその結果を示す。

Fig. 4.2.10 に 900 °C で 40 時間の熱処理を施したバインダーサンプルの格子定数 a と c を体積ペガード則にのっとり、先行研究のデータにプロットした [124]。算出した格子定数の値は $a = 0.3930 \text{ nm}$ 、 $c = 0.8474 \text{ nm}$ であり、そこからフッ素置換量に置き換えると約 11 % 程度であった。フッ素濃度の固容限はこれまで 8~9 % 程度までと考えられており、バインダーを使う事によってよりフッ素置換が可能となった非常に興味深い結果である。

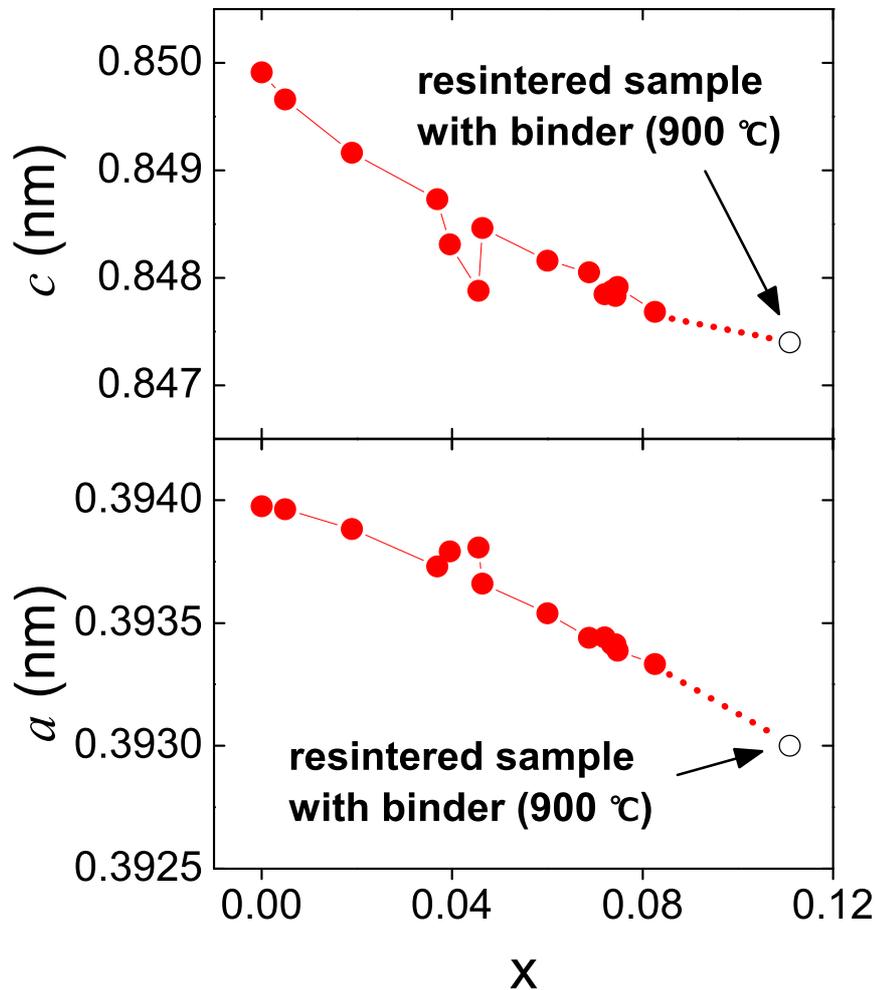


Fig.4.2.10 Lattice parameter of a - and c -axes as a function of F concentration (x). Red solid circle shows the data obtained from previous study [124]. Black open circle shows the data of resintered sample with binder.

Fig. 4.2.11 に超伝導転移温度とフッ素濃度の変化を示す。ここでも先行研究のデータに 900 °C で再焼結したバインダーサンプルの値をプロットした [124]。超伝導転移点は 8 % における値とほぼ変化していないが、さらに高濃度のフッ素ドーピングが可能であれば、その先の超伝導特性の変化について知る事ができる。酸素欠陥を用いた電子ドーピングでは格子定数の変化が、フッ素の部分置換に比べて格段に大きく、その分、結晶内に大きな歪みが生じてしまう。ケミカルドーピングを用いる時点で、純粹に電子ドーピングのみを行う事は不可能であるが、フッ素置換による電子ドーピングは酸素欠陥を導入するよりもそれに近い事が可能となる。

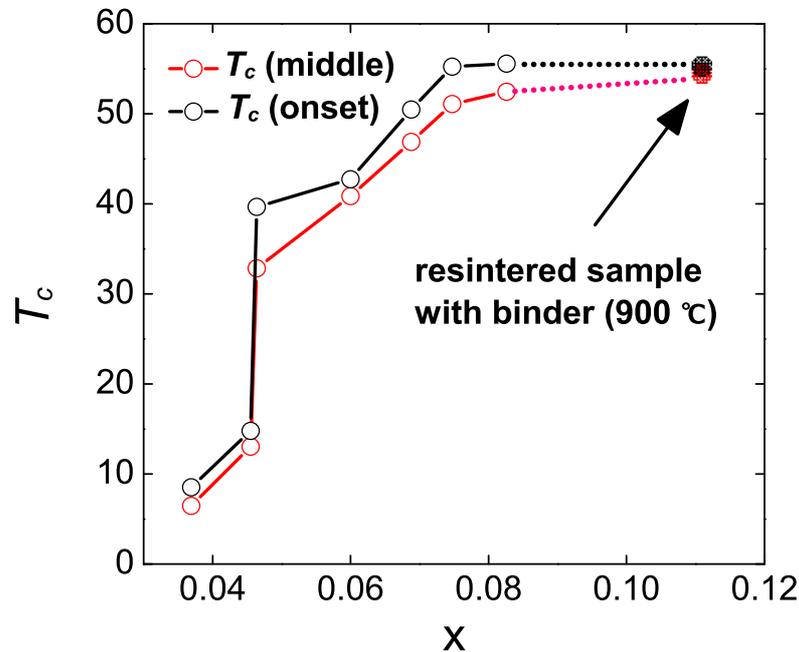


Fig.4.2.11 $T_c(\text{onset})$ and $T_c(\text{middle})$ versus F concentration (x). Black and red open circle show the data obtained from previous study [124]. Red and black solid circle show the $T_c(\text{onset})$ and $T_c(\text{middle})$ of resintered sample with binder respectively.

4.2.5 反応性固相バインダー法による臨界電流密度の向上

Fig. 4.2.12 にバインダーサンプルの磁化率の磁場変化を示す。すべてのサンプルで磁場印加に対する反磁性磁化の減少が小さく, as grown サンプルよりも強いピン止め力を有している*1。この原因として, バインダーを使用した事による不純物のわずかな混入やフッ素濃度の均一化が挙げられる。挿入図にゼロ磁場近傍における磁化曲線を示す。ここから見積もられた超伝導体積分率を Table. 4.2.3 に示した。900 のサンプルでは 100 % という高い値を示したが, 他のサンプルでは as grown のサンプルよりも, 超伝導体積分率は小さくなる結果となった。このように系統だった値を示さなかったのはバインダーを混入する時のわずかな組成変化によるものが考えられるが, 実際超伝導線材に必要な物質にはピンニングセンターとして不純物を混入するので超伝導体積分率自体が小さくなる事は大きな問題ではない。

*1 2.5.3 参照

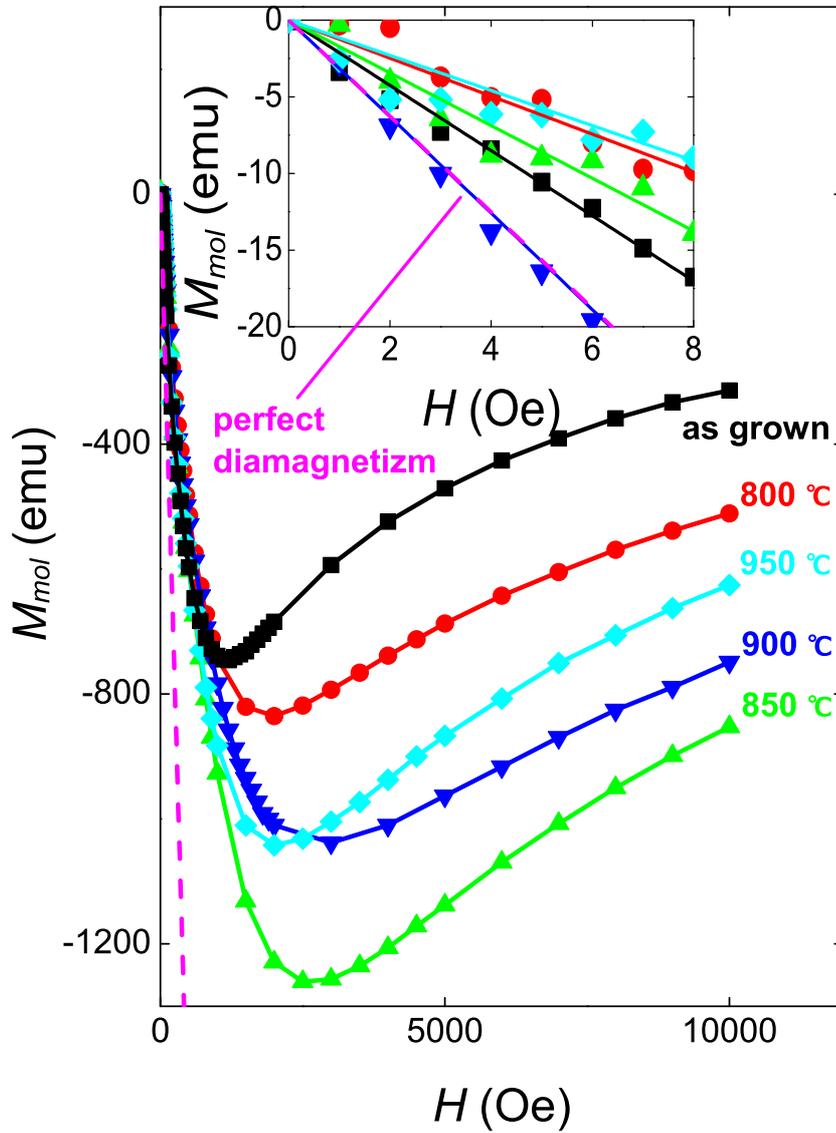


Fig.4.2.12 Magnetization (M_{mol}) versus magnetic field (H) at $T = 4.2$ K for as grown sample and resintered samples with binder under different heat treatment conditions described in the figure. Inset shows an extended figure from 0 Oe to 8 Oe. Each solid line on the symbol shows the best fit straight line at $H = 0-8$ Oe. The dashed line denotes M_{mol} of the perfect diamagnetism.

Table 4.2.3 Superconducting volume fraction for as grown sample and resintered samples with binder under different heat treatment conditions.

sample	superconducting volume fraction
as grown	68 %
800 °C	40 %
850 °C	54 %
900 °C	100 %
950 °C	36 %

4.3 本章のまとめ

本章で得られた主要な結果を次にまとめる.

1. SmF_3 粉末をバインダーとして用いた場合, フッ素は結晶内にほとんど取りこまれず, SmOF として析出する. 電気抵抗率測定からも超伝導転移は確認されず, 多量の不純物に起因する高い電気抵抗率と母相に類似した振る舞いを観測した.
2. SmF_3 粉末と FeAs 粉末をバインダーとして用いた場合, バインダーの導入量に応じて格子定数は減少したが, 不純物の増加が同時に見られた. 電気抵抗率の測定からは, $T_c(\text{onset})$ を確認する事ができたものの, 残留抵抗が増加し, ゼロ抵抗を観測する事は出来なかった. しかし, SmF_3 単体だけではなく, FeAs を混入する事が, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相の再生成を促す事を明らかにした.
3. SmF_3 粉末と 233 粉末をバインダーとして用いる事によって, 格子定数は大幅に減少し, 再焼結後に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高フッ素濃度化を得た. 超伝導転移温度も最大で $T_c(\text{onset}) = 55.2 \text{ K}$, $T_c(\text{zero}) = 42.5 \text{ K}$, $T_c(\text{middle}) = 53.6 \text{ K}$ となり, 再焼結前のサンプルより高い値が得られた. これによって反応性固相バインダー法を確立した.
4. 反応性固相バインダー法を用いる事で, $T_c(\text{onset})$ と $T_c(\text{middle})$ の値の差が小さくなり, 結晶内でより均一なフッ素濃度分布を持つ試料が合成された. 磁化測定ではバインダーを加えたすべてのサンプルで磁場印加に対する反磁性磁化の減衰が抑えられ, 再焼結前のサンプルよりも強いピン止め力を得る事に成功した.
5. 反応性固相バインダー法により得られた $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のフッ素置換量が $x = 0.11$ を示し, 従来固溶限であると考えられてきた, $x = 0.08$ よりもさらにフッ素を置換する事に成功した.

第 5 章

混合アニオン鉄系超伝導体における *Ex-situ* PIT 法の適用

5.1 本章の目的

Sm-1111 系超伝導体は鉄系超伝導物質の中で最も高い転移温度を有するが、*ex-situ* PIT 法を用いた超伝導線材の開発は行われてこなかった。その原因として第 3 章で示された、再焼結時に生じる超伝導特性の劣化があげられる。この超伝導特性の劣化は結晶内のフッ素濃度の低下にある。第 4 章では反応性固相バインダー法を用いる事で、再焼結後の高フッ素濃度化に成功した。そこで得られたサンプルは、as grown の状態よりも高い超伝導特性を示し、再焼結による根本的な問題が解決され、*ex-situ* PIT 法の施行が可能となった。本章ではこの反応性固相バインダー法を適用し、*ex-situ* PIT 法を用いた超伝導線材の開発を目的とする。

5.2 *In-situ* PIT 法を用いた先行研究

in situ PIT 法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材はすでに研究が行われており、ここではその先行研究で得られた結果を示す。最初に作製された Sm-1111 鉄系超伝導線材は *in situ* PIT 法を用いて Ta をシース材としたワイヤーである。この線材は焼結の際に Ta シースと超伝導コアの間に不純物の絶縁層を形成してしまうため、超伝導流を流す事ができなかったが、Ta シース内部での超伝導特性は比較的高いものであった。Fig. 5.2.1 に線材の断面図と得られた超伝導特性を示す。ここではフッ素の置換量が 30 % と 35 % としているがこれは仕込み量を示しており、実際結晶中に部分置換されている量は不明である。また、Fig. 5.2.1 の (d) における bar は超伝導線材から取り出したバルク形状の試料であり、powder はそれを粉砕した試料である。

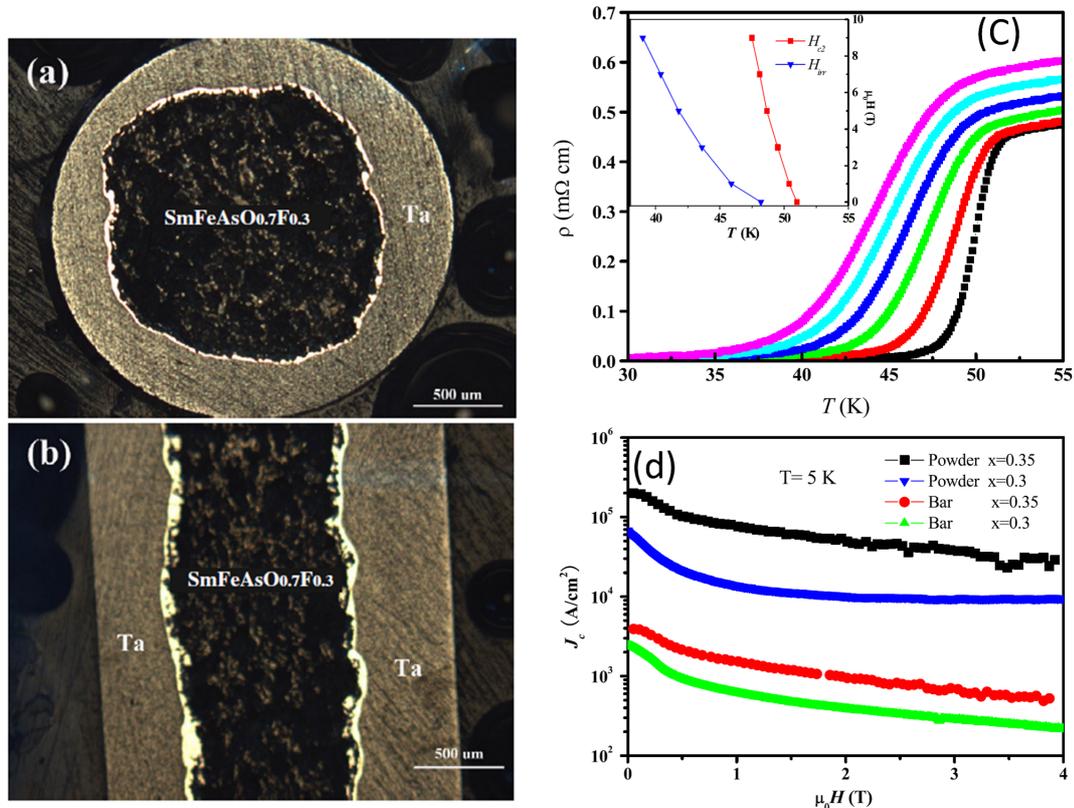


Fig.5.2.1 (a): Optical image of a transverse cross-section of the wires after heat treatment [126]. (Z. S. Gao *et al.*) (b): Optical image of a longitudinal cross-section of the wire after heat treatment [126]. (c): Temperature dependence of resistivity under magnetic fields up to 9 T for the $\text{SmFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ after peeling away the Ta sheath. Inset shows the temperature dependence of H_{c2} and H_{irr} determined from 90 % and 10 % points on the resistivity transition curves [126]. (d): Magnetic field dependence of J_c at 5 K for a bar and powder of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wires [126].

現時点で *in-situ* PIT を用いた 1111 超伝導線材のうち、ワイヤー形状では 1300 A/cm^2 がもっとも高い J_c である。このワイヤーの超伝導特性を Fig. 5.2.2 に示す。この成果を得たのはまずシース材として Ag を使った事にある。Ag は Ta のように不純物層を形成せず、界面は良好である。さらに、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 自体の合成方法がより洗練された事も一つの要因である。通常、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は 1200°C 程度の高温で合成されるが $850 \sim 900^\circ\text{C}$ の低温焼成で良質な $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が作製可能となった。これらそれぞれの合成方法で得られる線材から超伝導コアを取り出し、XRD を測定した結果を Fig. 5.2.3 に示す。

混合アニオン鉄系超伝導体は比較的構造異方性が大きい物質であり、テープ状に圧延する事で結晶が c 軸方向に揃い、焼成時に結晶間の弱結合が改善される。原料を用いる *in-situ* PIT 法においてもその効果はでており、 2700 A/cm^2 というワイヤー形状の超伝

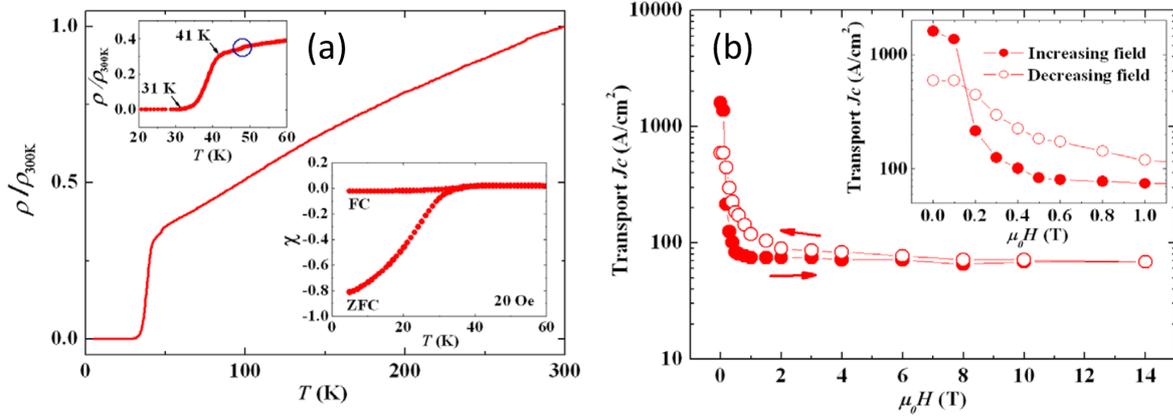


Fig.5.2.2 (a): Temperature dependence of normalized resistivity for the polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-\delta}$ wires. Upper inset show details near T_c . Lower inset shows temperature dependence of DC susceptibility for the polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-\delta}$ [120]. (L. Wang *et al.*) (b): Transport critical current density J_c as a function of increasing as well as decreasing fields for $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-\delta}$ superconducting wires. Inset shows an enlargement of the low field $J_c(H)$ behavior for increasing and decreasing magnetic fields [120].

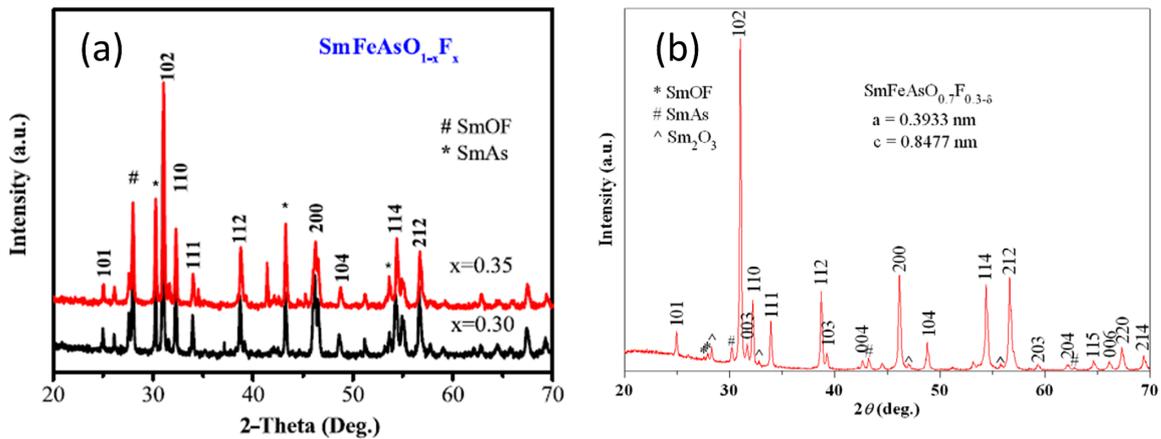


Fig.5.2.3 (a): XRD pattern of the polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ after peeling away Ta sheath [126]. (Z. S. Gao *et al.*) (b): XRD pattern of the polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-\delta}$ after peeling away Ag sheath [120]. (L. Wang *et al.*)

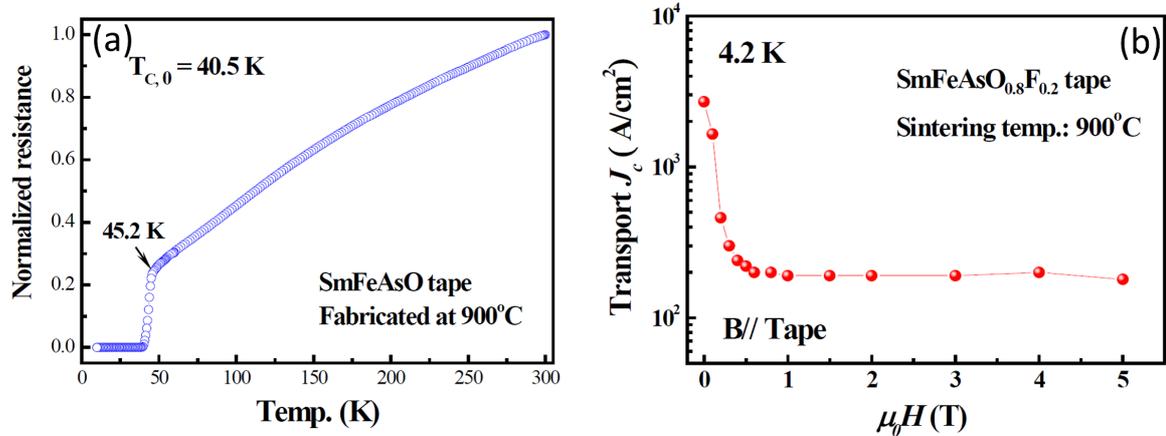


Fig.5.2.4 (a): Temperature dependence of resistance for the SmFeAsO_{0.8}F_{0.2} tapes sintered at 900 °C [121]. (Y. W. Ma *et al.*) (b): Transport critical current density J_c at 4.2 K as a function of field for SmFeAsO_{0.8}F_{0.2} tapes [121].

導線材より 2 倍以上の J_c が観測された。Fig. 5.2.4 にそれらの結果を示す。

5.3 実験結果

5.3.1 SmFeAsO_{1-x}F_x 超伝導線材の輸送特性

Fig. 5.3.1 ~ Fig. 5.3.3 に SmFeAsO_{1-x}F_x 超伝導線材の電気抵抗率の温度変化を示す。Fig. 5.3.1 は 900 °C の熱処理を様々な時間で行った結果である。1 時間の焼成では、超伝導転移が見られなかった。原因としては十分な熱処理が施されてなかった事が挙げられる。また逆に 10 時間熱処理を加えた試料においても、超伝導を確認する事はできなかった。超伝導転移が観測できた試料は 2 時間と 4 時間で熱処理した超伝導線材と、900 °C に温めた電気炉に直接試料を入れて、2 時間、4 時間の焼成を行い 900 °C の状態から直接取り出した試料である*1。またこの二つのサンプルを Fig. 5.3.1 では 2h.(Just), 4h.(Just) として表記した。その中でもゼロ抵抗を示した超伝導線材は 4 時間で熱処理したサンプルだけであった。また、Fig. 5.3.2 では 900 °C 以外の熱処理温度で焼成したサンプルの電気抵抗率を示す。挿入図は低温における電気抵抗率の変化である。破線がゼロ抵抗を示しており、すべての線材でゼロ抵抗を確認する事はできなかった。ここで得られたデータからは系統だった変化は見られず、ゼロ抵抗を得るには焼成温度以外のパラメータも重要である。また、Fig. 5.3.3 では Ta と Nb をシース材として使用した時の電気抵抗率の温度変化を示す。

*1 この物質が 900 °C の温度で最も合成が良好に進むことからこのような方法を取った。

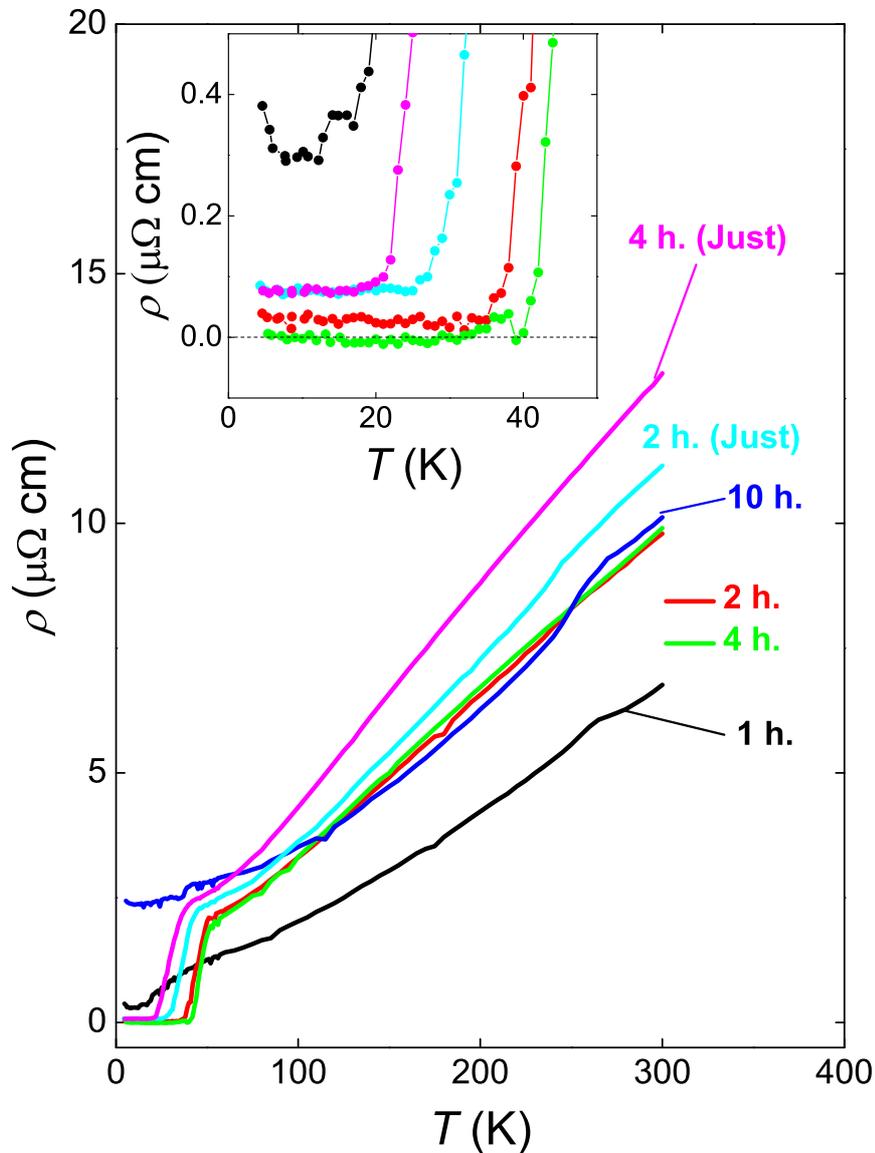


Fig.5.3.1 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for superconducting wires under different heat treatment conditions described in figure. Inset shows extended figure from 0 K to 50 K. Dotted line shows zero resistivity.

電気抵抗率はなだらかに減少して、ゼロ付近で一定の値に落ち着き、超伝導状態を得る事は出来なかった。一方、ゼロ抵抗が得られた 900 °C で 4 時間熱処理したサンプルでは、 $T_c(\text{onset}) = 51$ K, $T_c(\text{middle}) = 45.8$ K, $T_c(\text{zero}) = 39.4$ K が観測された 51 K 以上の温度では金属的な電気抵抗率の挙動を示し、転移点以降の残留抵抗もほとんどない事が確認できた。この 51 K という超伝導転移温度は現時点では鉄系超伝導線材の中で最も高い超伝導転移温度であり、この材料における *ex-situ* PIT 法の有効性が示された。

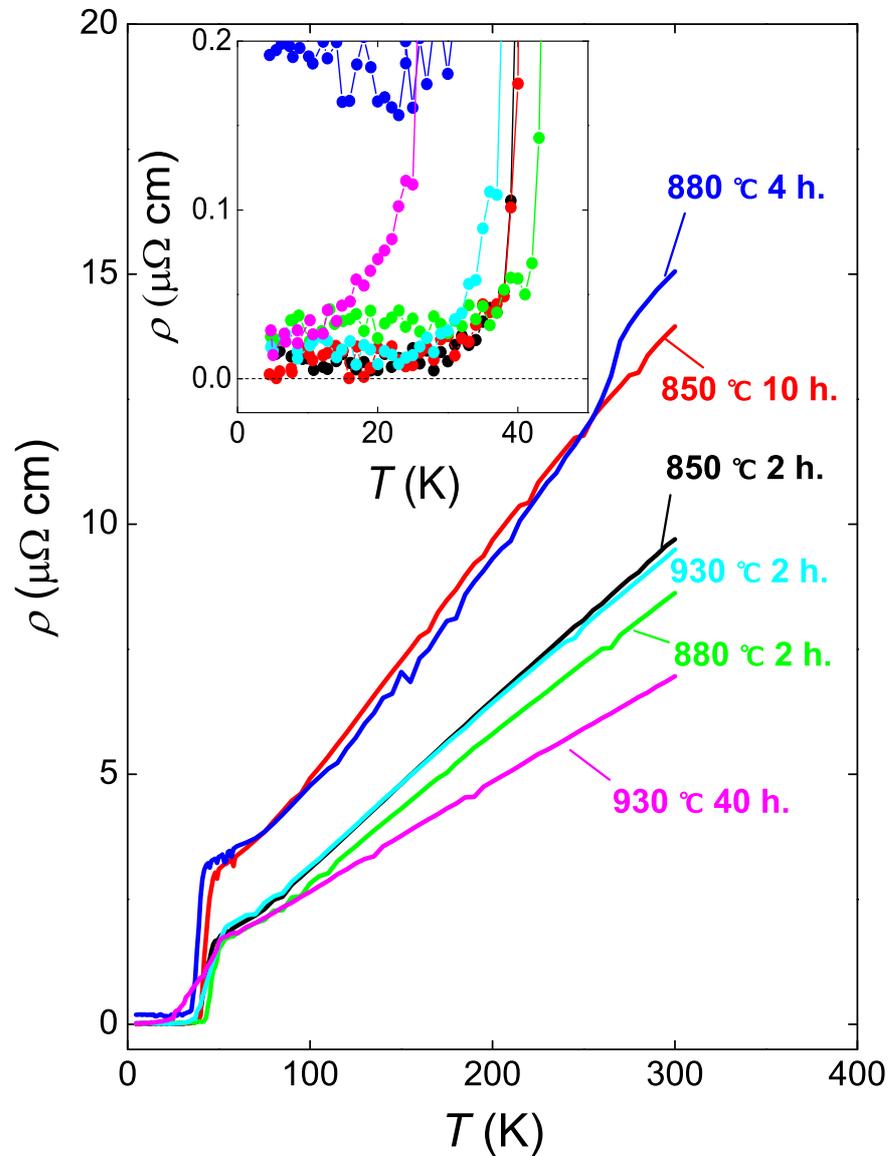


Fig.5.3.2 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for superconducting wires under different heat treatment conditions described in figure. Inset shows extended figure from 0 K to 50 K. Dotted line shows zero resistivity.

5.3.2 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超伝導コアの結晶状態

Fig. 5.3.4 に $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間熱処理を行った $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超伝導線材から内部コアを取り出して測定した XRD のデータと, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ をバルクの状態のまま銀で回りを埋め固めて, $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 40 時間焼成し, そこからバルクサンプルを取り出し粉末化した XRD の結果を示す. これらのサンプルの違いとして言える事は超伝導線材にはバイ

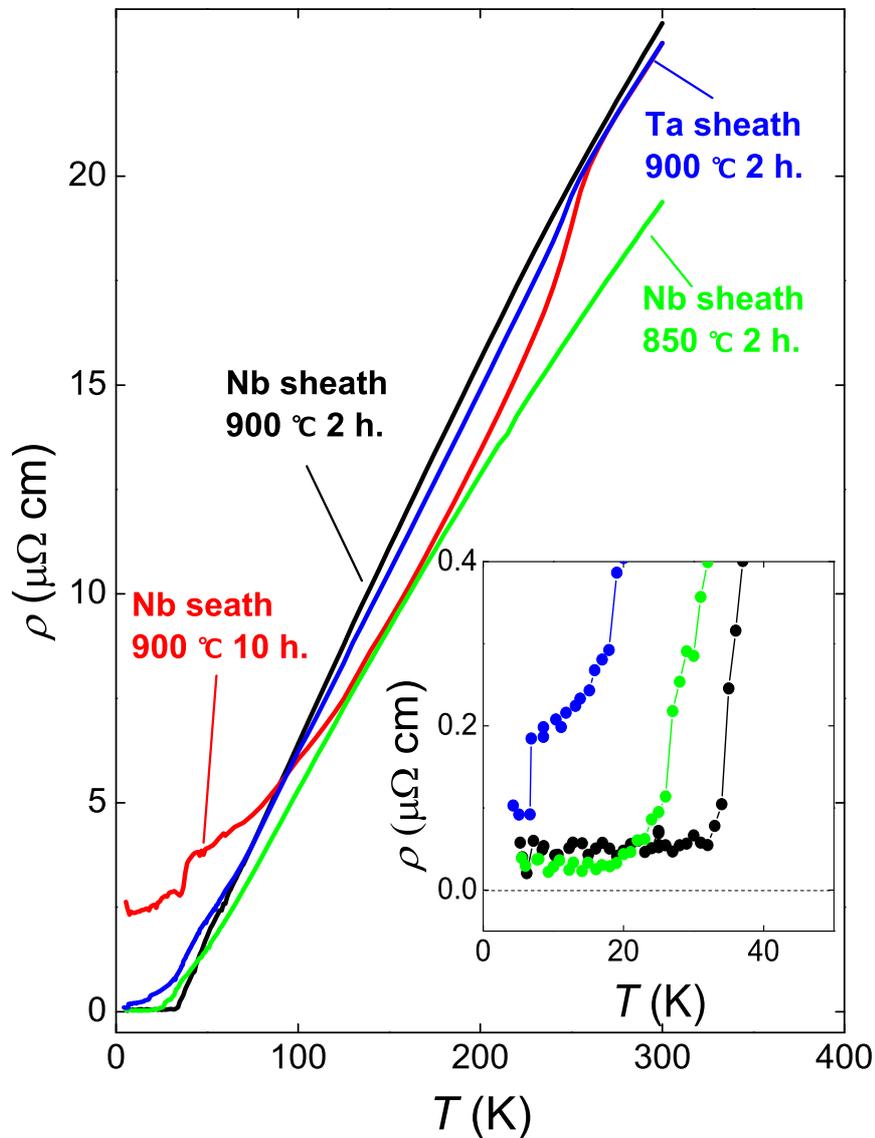


Fig.5.3.3 Resistivity (ρ) versus temperature (T) for superconducting wires used Ta and Nb sheaths under different heat treatment conditions described in figure. Inset shows extended figure from 0 K to 50 K. Dotted line shows zero resistivity.

ンダーが混入しているために結晶内からのフッ素が減少する割合が小さいが、900 °C で 4 時間の短い焼成時間であるので、ウィークリンクが存在する可能性が高い。一方、銀のバルク内に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ バルクを埋め込んだ試料ではバインダーを混入していないので、フッ素が減少する割合が多い。しかし、バルクサンプルであるのでウィークリンクは存在しない。XRD の結果ではどちらのサンプルからも Ag との反応は確認されなかった。異相のピークとしては SmOF , SmAs , FeAs , Ag が存在しており、線材の方で特に大きな

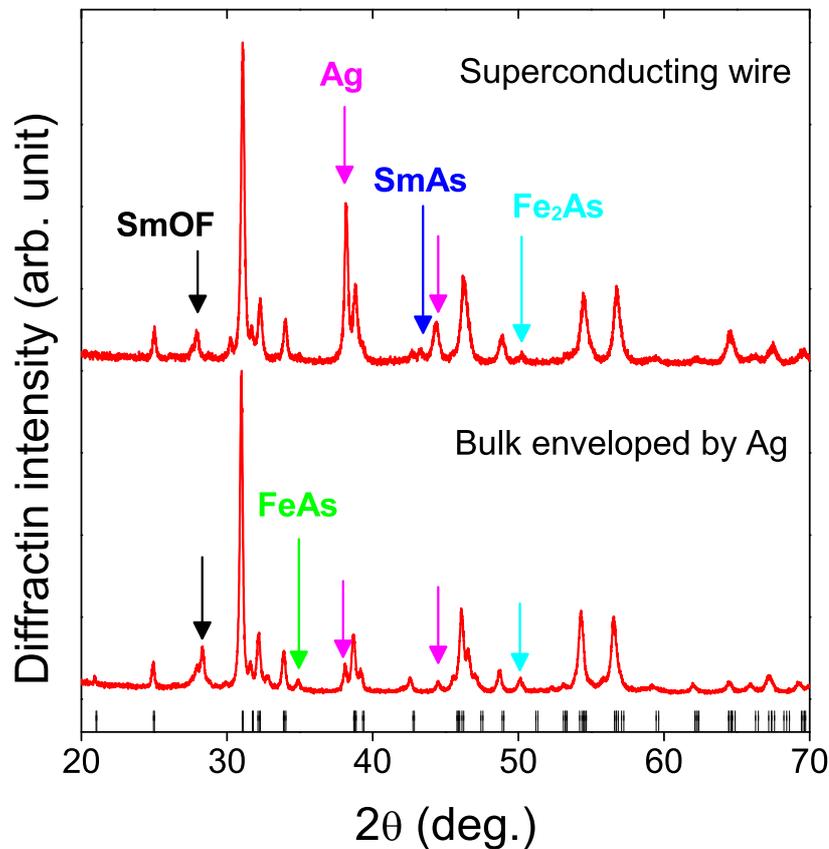


Fig.5.3.4 XRD patterns of superconducting core after peeling away the Ag sheath and $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ bulk sample after peeling away Ag ingot, which was enveloped by Ag and then resintered at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 40 hours. Bottom bars indicate Bragg diffraction positions for $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$.

Ag のピークを観測した。これは、焼成に伴い超伝導コアの外側のシース材である Ag が結晶粒間に混入してくる事に起因する。超伝導粉末充填時に結晶粒子間の隙間を埋める工夫が必要であるといえるが、バルクサンプルにある程度の Ag が混入してくる以上、これを完全に防ぐのは難しい。Fig. 5.3.1, Fig. 5.3.2 でゼロ抵抗が得られなかった原因としてはこの Ag 混入による残留抵抗の増加が挙げられる。しかしながら、超伝導線材を作製する際に重要となるピン止め点として、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結晶粒間の Ag が有効であるならば、充填する超伝導粉末の密度を制御する事で、ピン止め点の量を制御する事が可能となる。これはより高い J_c を有する超伝導線材の設計指針の一つとなり得る。

5.3.3 Transport J_c の磁場依存性

Fig. 5.3.5 に 0 T ~ 1 T における上昇磁場中の I - V カーブを示した, また挿入図には 3 T ~ 15 T における変化を同様に示した. Fig. 5.3.5 においては, 0 T ~ 0.05 T まで印加電流が臨界電流 I_c を上回った時に切り立った電圧応答がみられているが 0.1 T, 0.3 T では途中で傾きが変わる部分が存在している. この 0.1 T ~ 0.3 T 程度の磁場で超伝導コアの一部分の J_c が小さくなり, 超伝導電流が流れにくくなっている可能性がある. 一方, 挿入図における 3 T ~ 15 T では, I_c にほとんど変化は現れず, 15 T においても 0.2 A 近い I_c を観測した. Fig. 5.3.6 では磁場を減少させていく時の I - V カーブを示しており, ここでも 0.1 T ~ 0.3 T 付近で電圧応答の傾きが変化する部分を確認した. さらに Fig. 5.3.5, Fig. 5.3.6 とともに自己磁場中で I_c が最大値を取らず, 最大値は 0.03 T の時の値となった. これらのグラフから臨界電流値を見積もり超伝導コアの断面積より Transport J_c を求めた. Fig. 5.3.7 に Transport J_c の磁場依存性を示す. 挿入図は低磁場下における Transport J_c の振る舞いである.

この測定では 15 T という高磁場まで Transport J_c の測定を行った. 通常ではゼロ磁場において, 臨界電流密度は最大値をとるが, 本実験は 0.03 T の時最大となり, その時の値はおおよそ 4000 A/cm² であった. この Transport J_c は現時点で報告されている 1111 系超伝導線材の中では最大の値である. しかし, 0.1 T 程度の磁場下で急激に減少していき, 1 T ~ 15 T に至るまではほとんど変化していない. この急激な J_c の減少は超伝導コアの結晶粒間のウィークリンクに起因する. このサンプルでは焼成時間が 4 時間と短いためにこのようなウィークリンクの存在は十分に考えられる. この焼成時間は Fig. 5.3.4 で見られた Ag の混入を抑えて, Fig. 5.3.1 で見られた残留抵抗を減少させるためにやむを得ず, この Ag の混入を防ぐ事は今後の大きな課題であるといえる. これを克服して長時間の焼成を可能にする事でウィークリンクの問題は改善できる. また 15 T の高磁場をかけても J_c が残る事から, 一部で強く結合をしている部分は高い磁場を印加しても安定して超伝導電流を流す事がわかる. 現在の試料では大部分が結晶粒間でウィークリンクを残しているが, これが解決できれば, 高磁場でも安定した超伝導線材が作製可能となる.

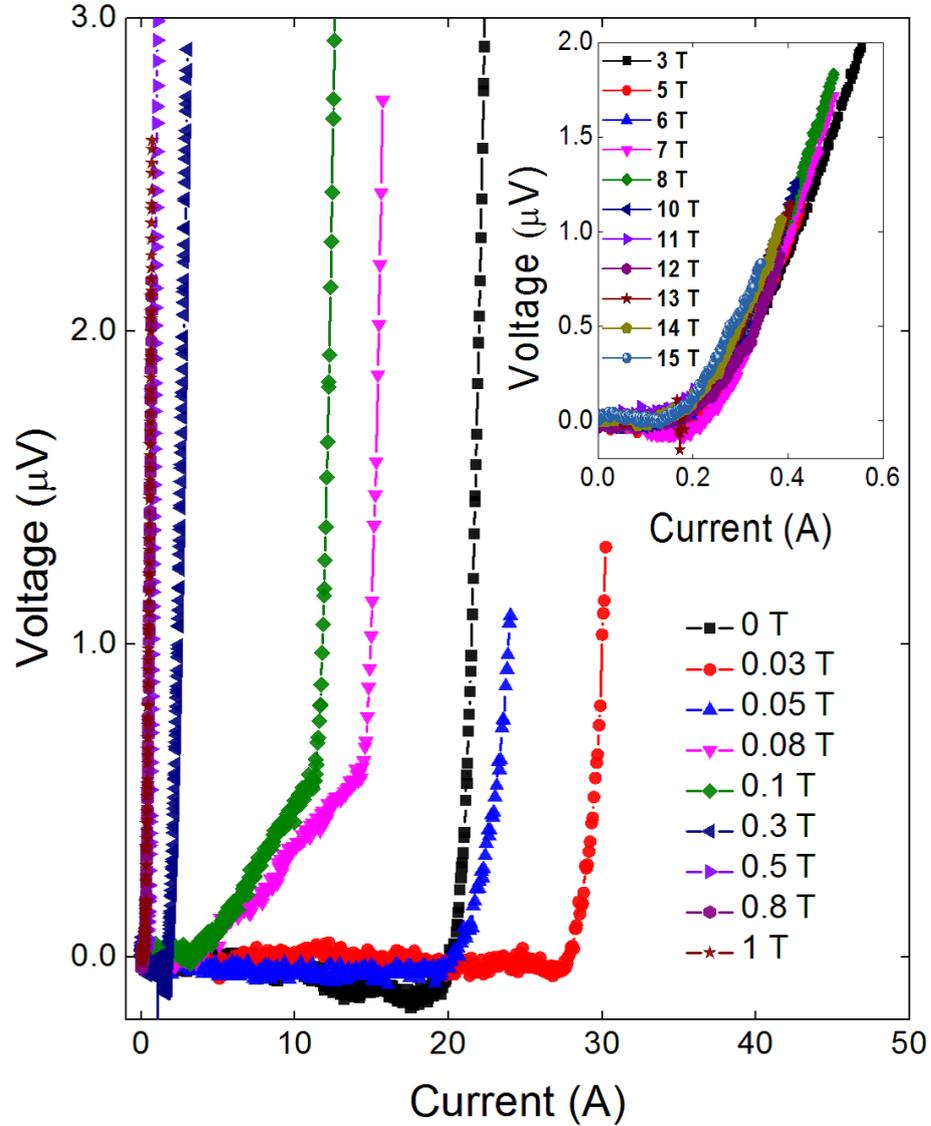


Fig.5.3.5 Voltage (V) versus Current (I) of superconducting F-doped SmFeAsO wire under increasing magnetic flux density from 0 T to 1 T. Insert also shows voltage (V) versus Current (I) of superconducting F-doped SmFeAsO wire under increasing magnetic flux density from 3 T to 15 T.

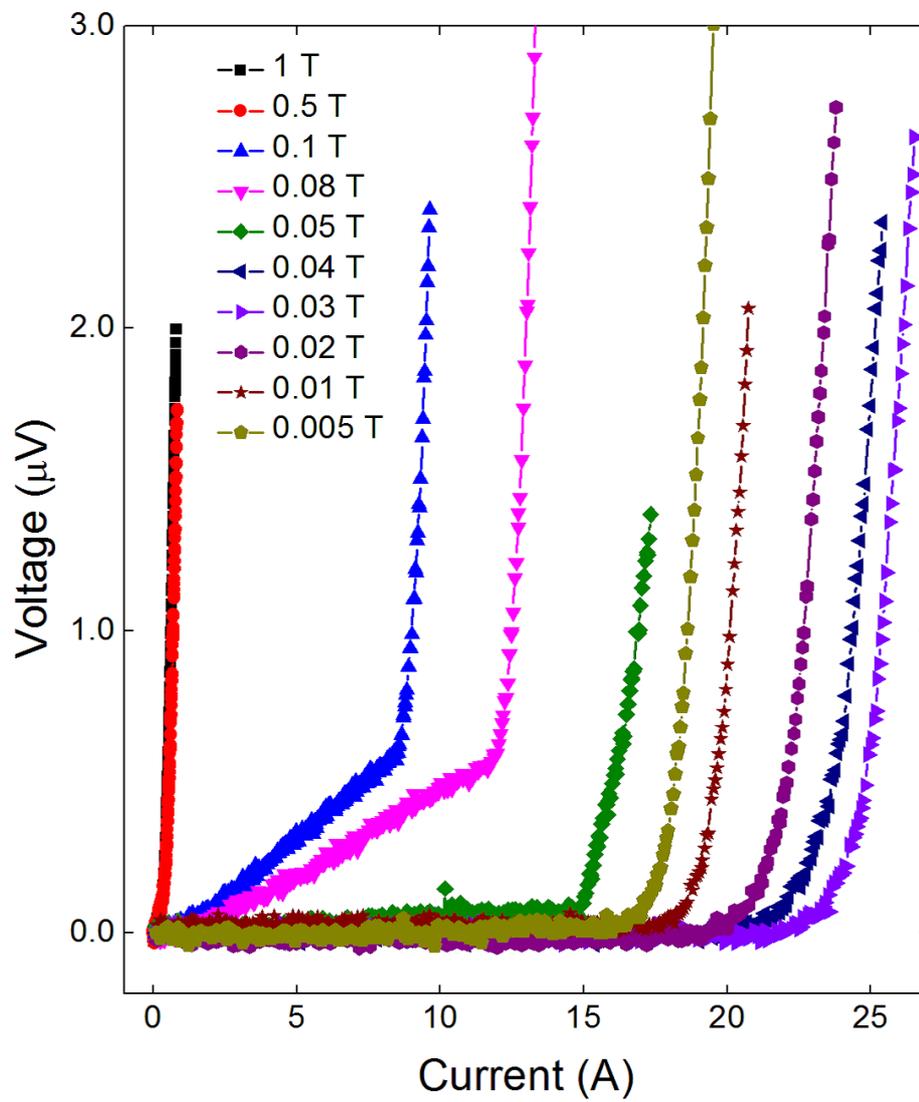


Fig.5.3.6 Voltage (V) versus Current (I) of superconducting F-doped SmFeAsO wire under decreasing magnetic flux density from 1 T to 0.005 T.

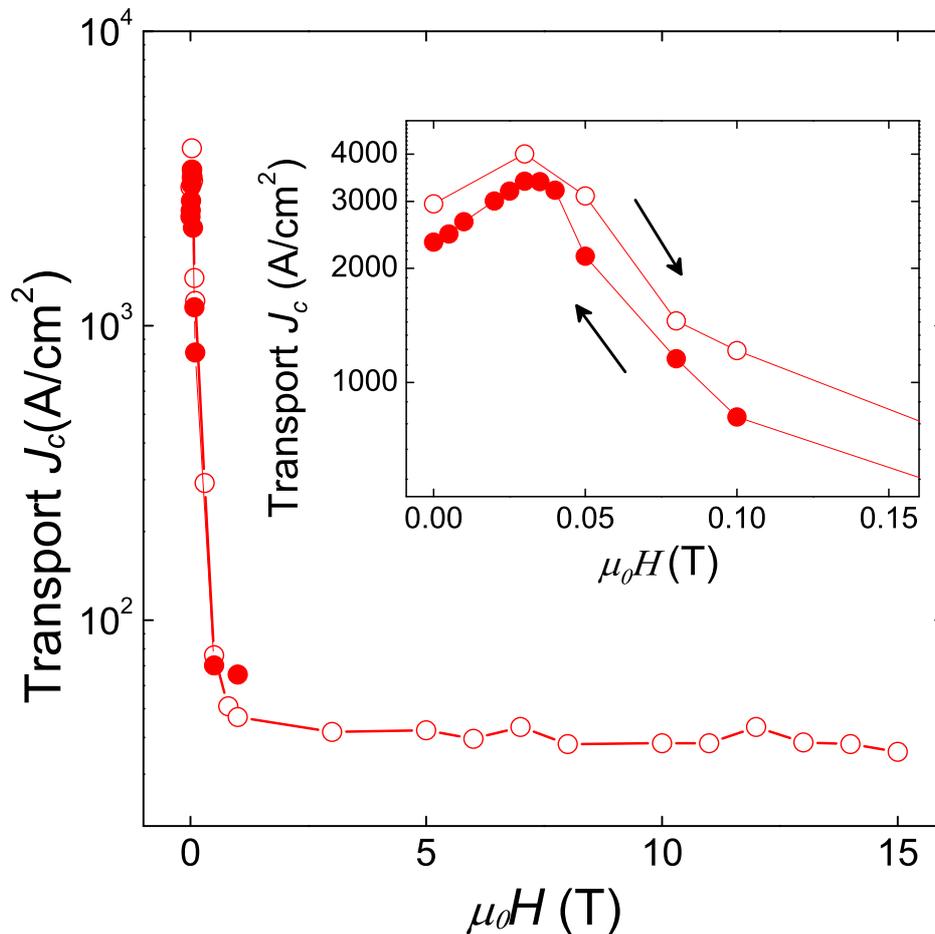


Fig.5.3.7 Critical transport current (J_c) versus magnetic field (μ_0H) of superconducting F-doped SmFeAsO wire. Open circles denote a measurement under increasing μ_0H . Closed circles denote a measurement under decreasing μ_0H .

5.3.4 臨界電流密度の磁場履歴に対する考察

Fig. 5.3.7, において超伝導線材が自己磁場で臨界電流密度が最大とならなかった原因を述べる. 先行研究において, 銅系超伝導物質の多結晶バルクにおいても似ている現象が観測されている [158–162], 超伝導体内にウィークリンクを有するバルク固体の場合, Fig. 5.3.8 のように超伝導ブリッジを形成したジョセフソン接合 (a) のような状況が (b) のように結晶粒子レベルで実現する. 人口的に作製された (a) 超伝導ブリッジでは磁場の増減において, 臨界電流の履歴が観測された. これはブリッジ部分に流れる反磁性電流がこの履歴の原因であると報告がされており [163, 164], これと同様の振る舞いをみせる高温超伝導体の多結晶バルクにおいても同じ機構で臨界電流の履歴ができていると推定さ

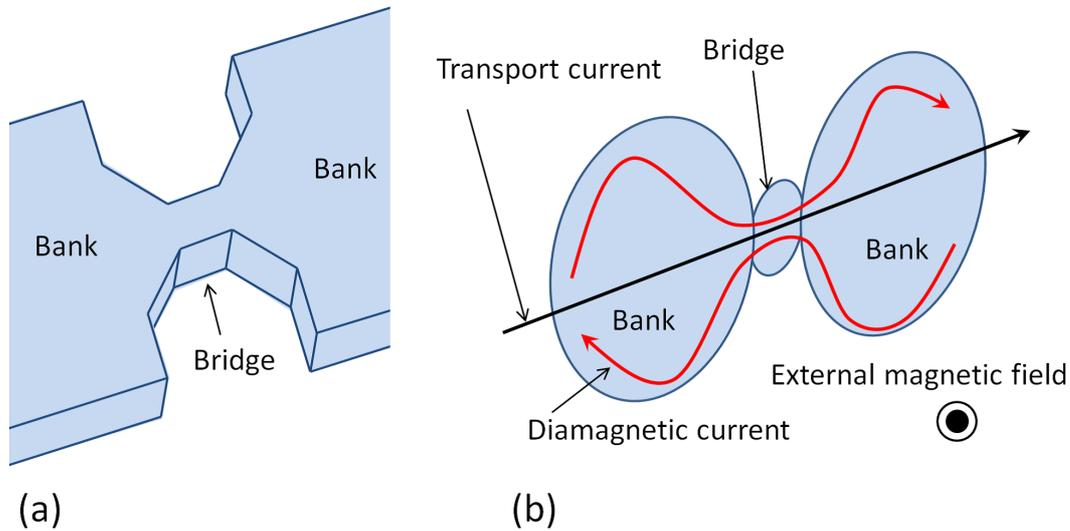


Fig.5.3.8 (a): Simplified schematic of Josephson junction. (b): Quasi-Josephson junction in high-temperature superconductor.

れ、このような構造 (b) が考えられた。また、バンク間にある小さい粒子による影響ではなく、極端に短いコヒーレンス長を持つ高温超伝導体では粒界の界面にあるジョセフソン接合が臨界電流の磁場依存性に関与するという報告も存在する [165]。現在のところ、多結晶高温超伝導体で観測される臨界電流密度の磁場履歴を説明する微視的な機構には議論が存在する。

5.3.5 Magnetic J_c の磁場依存性

Magnetic J_c の磁場依存性を Fig. 5.3.9 に示す。挿入図にこれを導出するための $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超伝導線材の磁化ヒステリシスを示す。ここで得られた Magnetic J_c の磁場依存性と Fig. 5.3.7 における Transport J_c を比較すると、まず、自己磁場中での臨界電流密度は数十倍になっている事が挙げられる。また、Magnetic J_c に関しては、Transport J_c のようにわずかな外部磁場によって、急激な J_c の低下は見られない。Magnetic J_c は粒子間と粒子内の双方の寄与を反映することから、試料内のウィークリンクから受ける影響が小さいといえる。このウィークリンクの影響の差が両者に大きな J_c の違いを与えている。

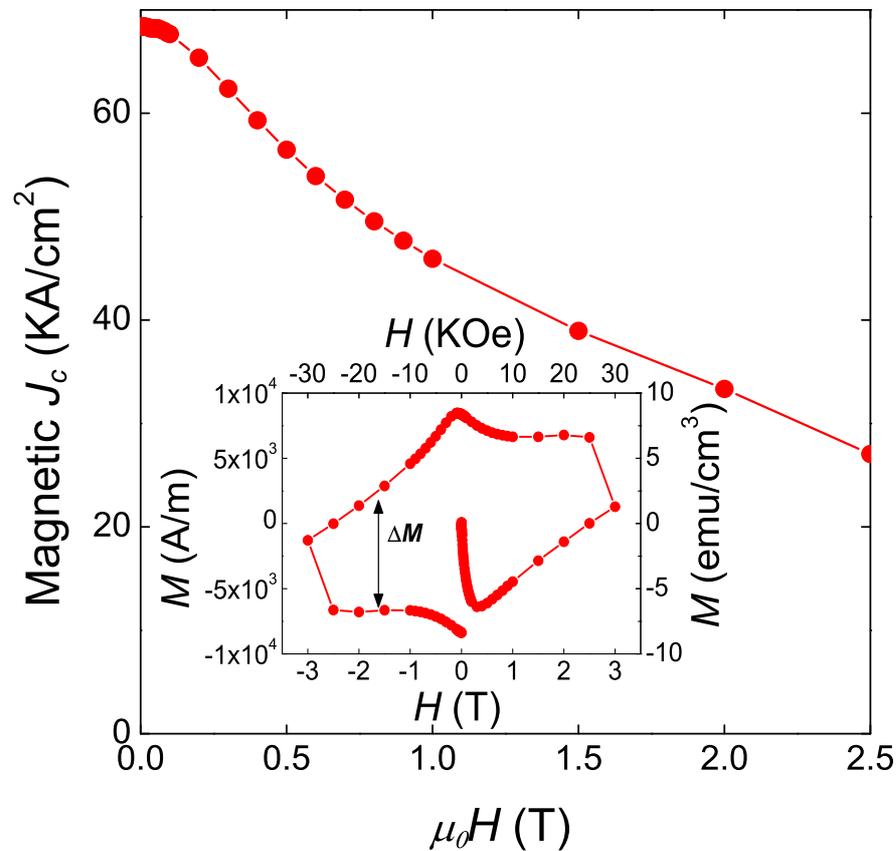


Fig.5.3.9 Calculated magnetic J_c by Bean model versus absolute magnetic field (H) of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ from 0 Oe to 25 kOe at $T = 4.2$ K. Insert shows magnetization (M_{mol}) versus magnetic field (H) of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ after peeling away the Ag seath from -30 kOe to 30 kOe at $T = 4.2$ K.

5.3.6 スケーリング則を用いた磁束ピンニング機構の解明

Fig. 5.3.10 では超伝導線材の Magnetic J_c からピン止め力の磁場依存性を導き出し、その F_p - B カーブのピーク位置における座標 (B_{max} , F_{p-max}) でこの曲線を規格化したデータを示す。Fig. 5.3.10 で示した 5 つの曲線は、それぞれのピンニング機構に応じて異なる振る舞いを示し、本研究で得られたサンプルのプロットは、点状ノーマルピンニングと最も良い一致が得られた。この超伝導線材の超伝導コアから Fig. 5.3.4 で示したように、シースで用いた Ag のピークが大きく出ていることから、ピンニングセンターとしては Ag と反応性固相バインダー法を用いた際に生じる不純物が考えられる。第 6 章の Fig. 6.2.2 では本章で作製した超伝導線材断面の Ag のマッピングデータを示しているが、Ag の 10 から $1 \mu\text{m}$ 程度の大きな常伝導部分が確認されている。スケーリング則からは 0 次元の

ピンニングが最も支配的であった事を考えると, 0次元ピンの場合, そのサイズは磁束格子間隔より小さくなる. そのためピンニングセンターとしてはさらに小さな常伝導点が存在している事が示唆される.

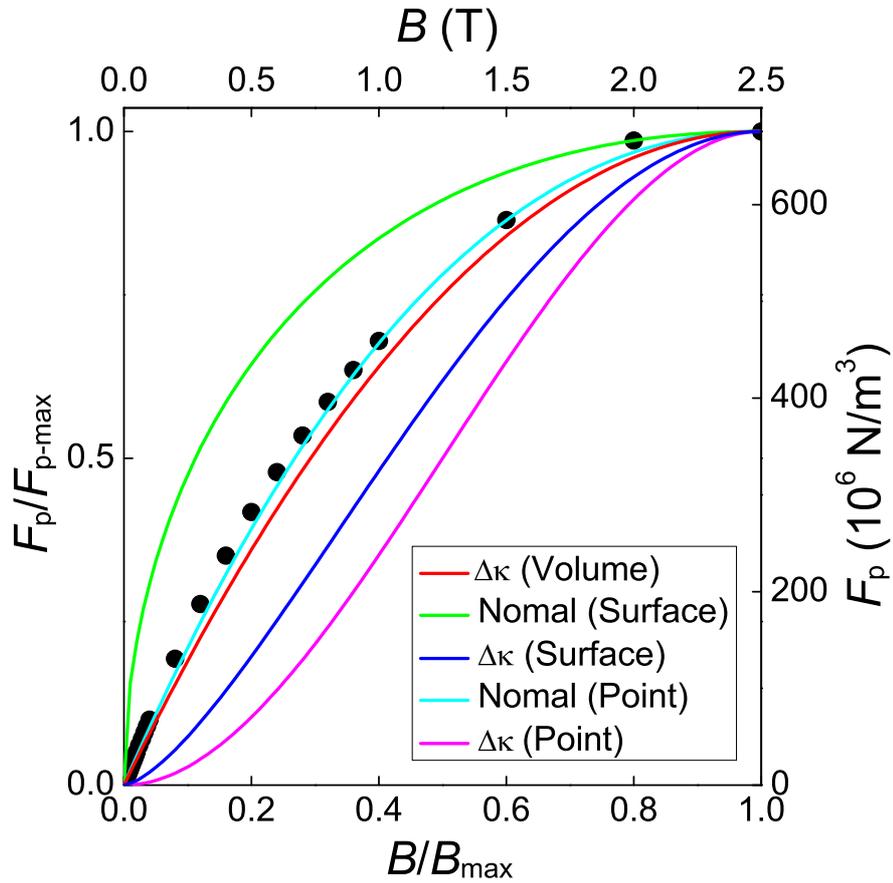


Fig.5.3.10 Normalized pinning force (F_p/F_{p-max}) versus normalized magnetic flux density (B/B_{max}) and pinning force (F_p) versus magnetic flux density (B). Colored lines denote scaling functions described in figure.

5.4 本章のまとめ

本章で得られた主要な結果を次にまとめる.

1. Ag と Fe をシース材として使用した混合アニオン鉄系超伝導線材で $T_c(\text{onset}) = 51 \text{ K}$, $T_c(\text{zero}) = 39.4 \text{ K}$, $T_c(\text{middle}) = 45.8 \text{ K}$ を確認し, Transport J_c の測定からは 4000 A/cm^2 を観測した. 反応性固相バインダー法を用いる事で従来不可能であった *ex-situ* PIT 法を可能にし, 今までの特性を超える混合アニオン鉄系超伝導線材を実現した.
2. 超伝導コア内部では Ag のピークが鋭く検出され, 超伝導コアとの反応は見られなかったものの, 粒間に Ag が混入している事を確認した.
3. Magnetic J_c は 68000 A/cm^2 の値が得られ, 自己磁場において Transport J_c の 15 倍以上の大きい値を示した. また, Transport J_c では, わずかな磁場の印加によって臨界電流密度が大幅に減少したが, Magnetic J_c ではそのような結果は得られず, 超伝導コアの粒間にウィークリンクが存在する事を明らかにした.
4. 超伝導線材のピンニング機構は点状ノーマルピンニングがもっとも有力である.

第 6 章

組成分析からみるシース材の探索

6.1 本章の目的

超伝導線材を作製する上で重要であるのは超伝導コアだけではなく、その外側のシース材、電気伝導率や熱伝導率が高い安定化材料、機械的強度が優れている構造材料、また、断熱材料など様々な材料が重要となる [166–168]。これらを組み合わせる事で超伝導線材は作製される。PIT 法を用いる場合、シース材は必要であり、シース材に求められる最も重要な点は熱処理によって超伝導コアと拡散反応を起こさない事である。これは界面の拡散反応によって、超伝導特性が劣化し、線材としての性能が落ちるからである。当然、シース材にも、安定化材としての役割や構造材料としての役割が優れている方がよい。超伝導コアと隣接するシース材に電気伝導度や熱伝導度が高い物質を用いる事ができれば、超伝導状態が壊れた場合、急激に電気抵抗が増大しても、代わりにシース材に電流がながれ、コア内で発熱した熱量を外に逃がし、超伝導状態へ復帰させる役割を果たす。現在、この 1111 鉄系超伝導線材 [14, 120] や 122 鉄系超伝導線材 [13, 118] また、Bi 系超伝導線材 [169, 170] では Ag シースが使用されている。Ag は電気伝導率も熱伝導率も高く、これらの物質と良好な界面を形成するので優れたシース材である。しかし、応用面を考えると Ag は高価であり、これの代わりになる安価な金属を探索する事は重要である。本章では、8 種類の金属と $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を接触させて高温で熱処理を加え、これらの拡散反応の度合いを調べた。この界面における組成分析の変化から、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 線材への新たな金属シースの可能性を模索する。

6.2 実験結果

6.2.1 面分析を用いた熱拡散の解析

Fig. 6.2.1 にそれぞれの試料^{*1}の界面付近における SEM 画像を示す。SmFeAsO_{1-x}F_x は焼結体内部に空孔が多い物質である。実際、Ta, Nb, Ti の SEMS の SEM 像には空孔構造が確認される。一方、それ以外の試料には表面に大きな窪みが見られないことから、熱処理の際に使用した金属が超伝導コア内部に浸入し、これらを埋めるような働きがあったと推測できる。Fig. 6.2.2 にシース材候補の金属元素分布を示す。上述したように、Ta, Nb, Ti の SEMS では、超伝導コア内部への侵入が見られないが、Fe, Ni, Cr の SEMS では超伝導コア内部で全体的にある程度の強度が確認される。Cu の SEMS にもわずかにこの傾向が見られるが、この試料と、Ag1, Ag2 については超伝導コア内の粒子間や空孔を埋める形で、むしろ局所的に金属部分の元素が混入している。また、Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS に関しては境界で明らかに、反応層を形成している。Fig. 6.2.3 に Sm 元素の分布を示す。Sm 元素は今回測定したすべての試料で熱拡散による元素の移動が見られなかったため、超伝導コアと金属シース材の界面を Sm 元素分布から決定した。Fig. 6.2.4 に Fe 元素の分布を示す。Fe, Ni の SEMS に関して、これらの試料で Fe 元素の大きな拡散が見られた。また、Ag2 の界面付近の狭い領域で Fe の強度が高くなっている。これは Ag1 には見られないことから、長時間の焼成に起因する反応層である。さらに、ここでも Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS に関して、境界で反応層の生成を確認した。また、Fe 元素の拡散は Ag1, Ag2 と Cu, Ta, Nb の SEMS においてほぼ観測されなかった。Fig. 6.2.5 に As 元素の分布を示す。Fe 元素と同様に Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS に反応層が生成されている。また As 元素の拡散も Fe 元素と同様に Ag1, Ag2 と Cu, Ta, Nb の SEMS ではほぼ見られていない。

in-situ PIT 法における先行研究から Ta, Nb, Ti/Fe シースを用いた時に、反応層が形成され超伝導転移が確認されなかったという報告がある [119]。これらの反応層がシース材から超伝導コアへの電流の流れを妨げるからである。*ex-situ* PIT 法においても Ta, Nb, Ti では反応層が形成され、実際 Ta, Nb に関しては超伝導流が流れない事が Fig. 5.3.3 で示された。ここで得られた反応層も同様に超伝導コアとシース材の界面で絶縁的な働きをする。

*1 2.2.7 参照

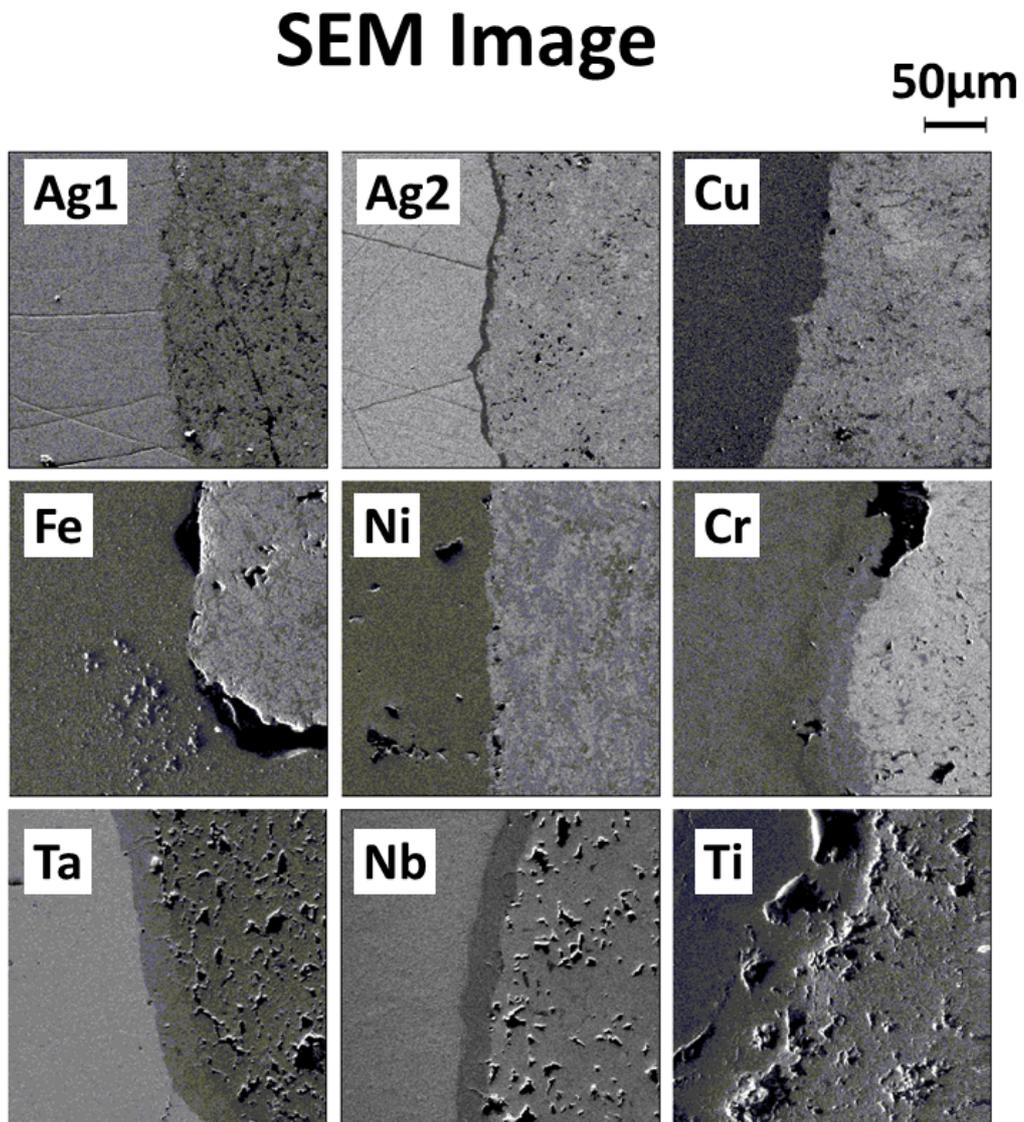


Fig.6.2.1 SEM image for each SEMS and cross sections of superconducting wires with Ag/Fe sheath.

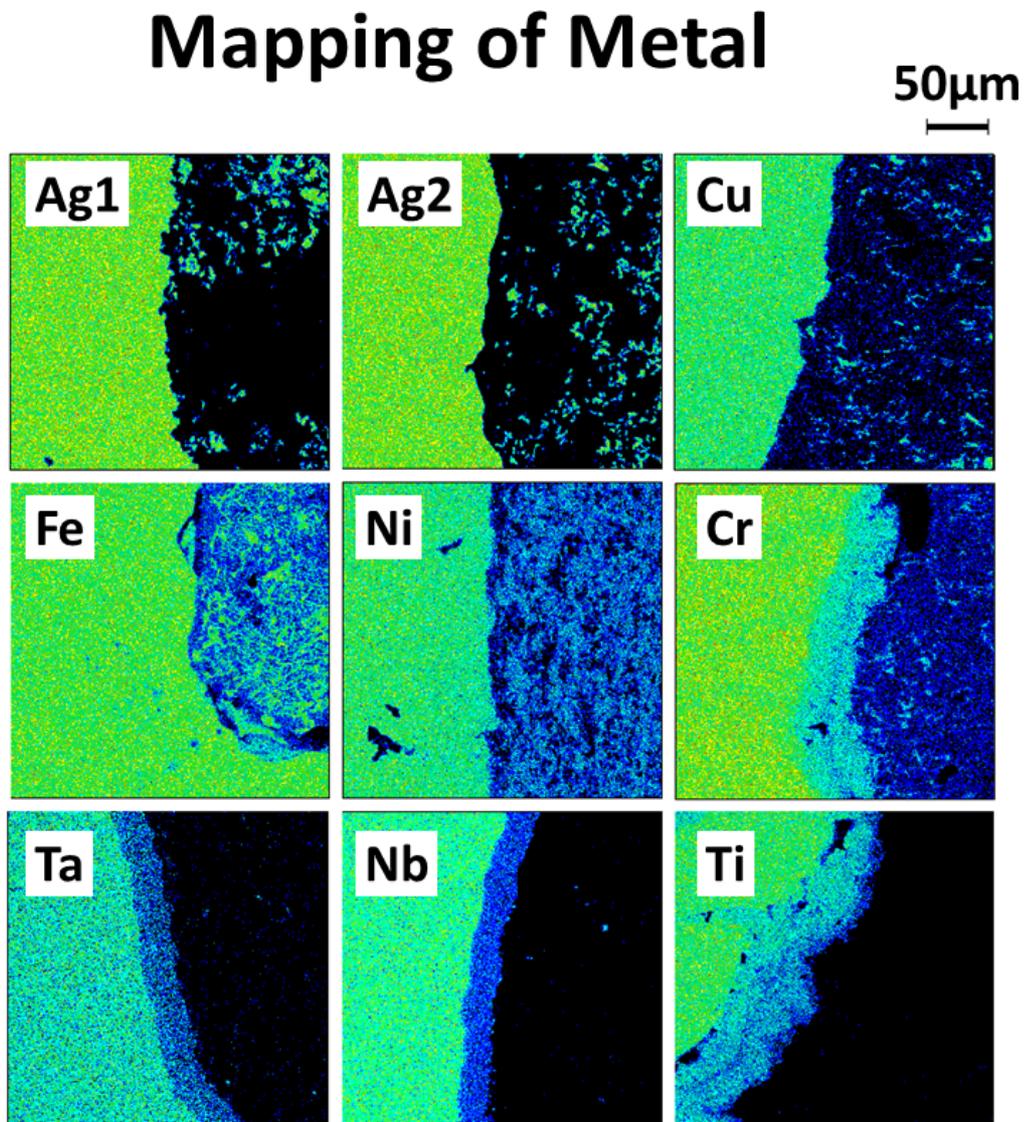


Fig.6.2.2 EPMA area mapping of metal for each SEMS and cross sections of superconducting wires with Ag/Fe sheath.

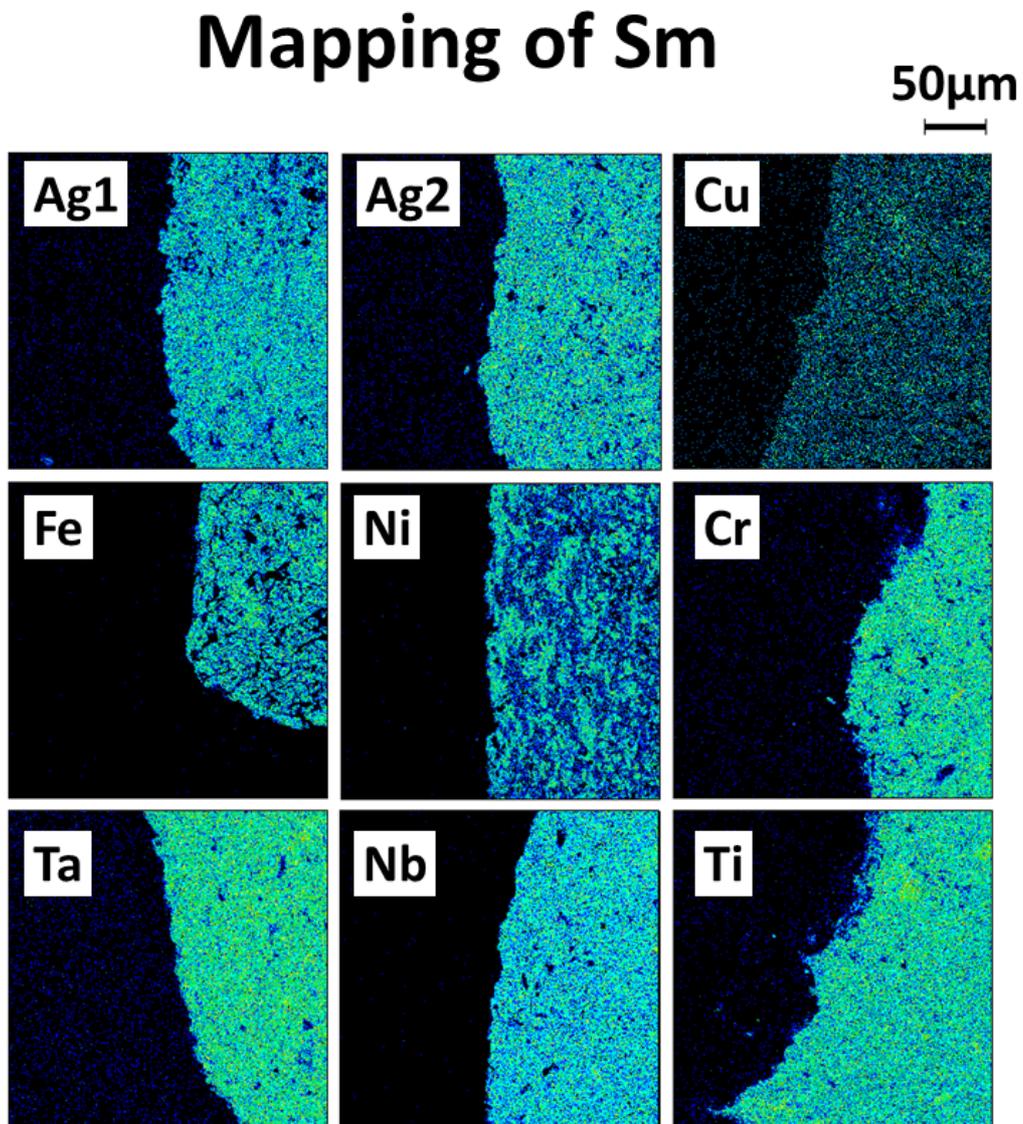


Fig.6.2.3 EPMA area mapping of Sm for each SEMS and cross sections of superconducting wires with Ag/Fe sheath.

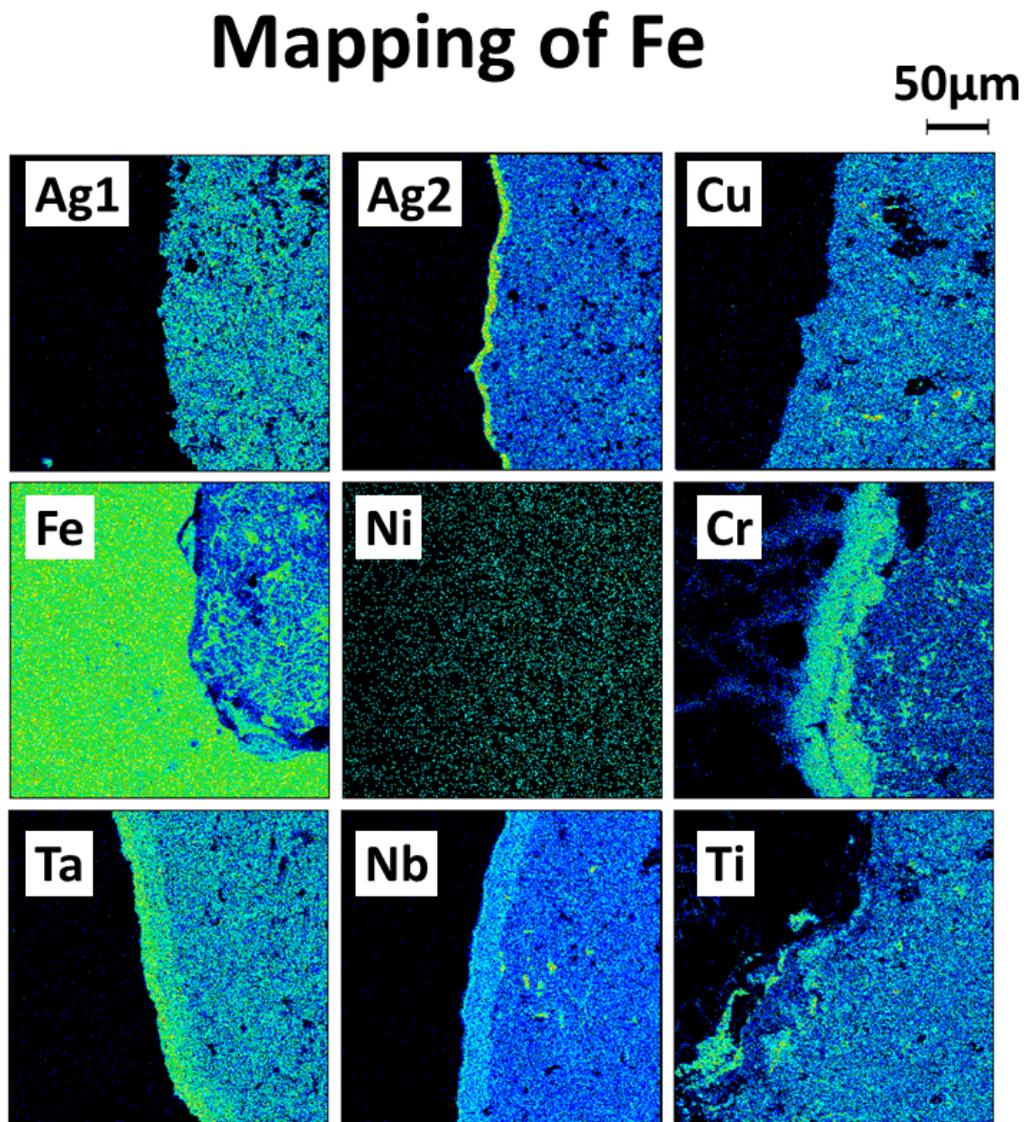


Fig.6.2.4 EPMA area mapping of Fe for each SEMS and cross sections of superconducting wires with Ag/Fe sheath.

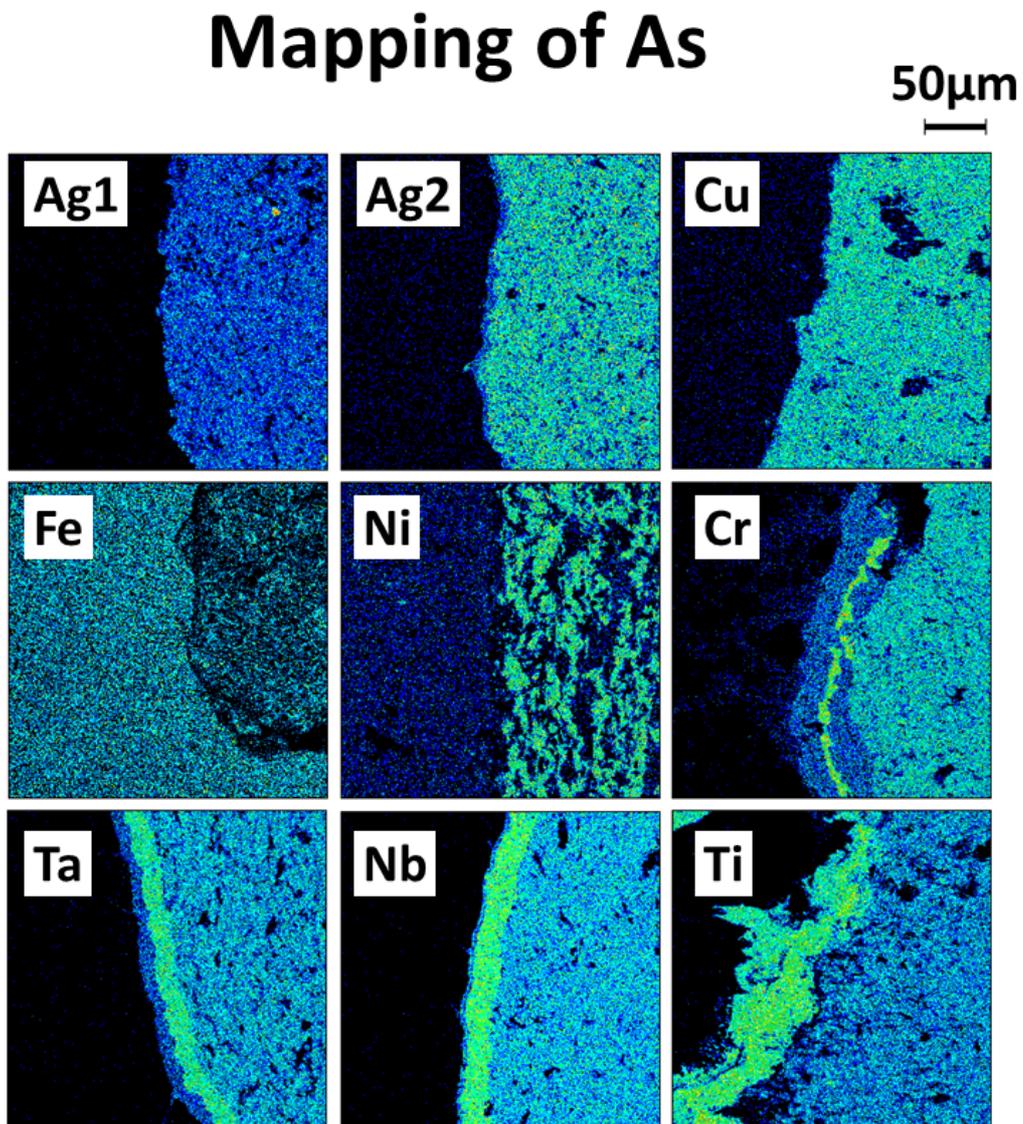


Fig.6.2.5 EPMA area mapping of As for each SEMS and cross sections of superconducting wires with Ag/Fe sheath.

6.2.2 線分析を用いた熱拡散の解析

Fig. 6.2.6 に Ag1, Ag2 における境界付近の線分析結果を示す. Fig. 6.2.2 から確認できたように, 線分析結果からも超伝導コア内部で局所的な Ag 元素の分布が確認できる. またこの図で最も注目すべきところは, Ag2 において, Ag チューブ内ではほぼゼロである As の強度が外側の Fe シース内で再び大きくなっている事である. As は Ag 内では多量に存在する事ができないが, Fe 金属内では安定に存在するので, 一部 Ag を透過した As が Fe 金属中に分布している. これは Ag1 では見られていない. この原因として, Ag2 では焼成時間が長い事と, また, Ag1 における Ag チューブの幅が Ag2 のほぼ半分程度である事が挙げられる. Fig. 6.2.7 では, As 元素が Ag 層を透過して, Fe シース内に分布している事が明らかである.

Fig. 6.2.4 では, Ag2 において境界で, 反応層が形成が確認されたが, Fig. 6.2.6 でも Ag2 の境界付近で, 一部 Fe 元素の強度が強くなっているところの確認できる. この Ag2 の試料は Fig. 5.3.2 で超伝導転移に起因する電気抵抗率の減少が見られており, Ta, Nb, Ti の SEMS で形成される反応層のように, 超伝導コアに対して絶縁的な働きをする事はない.

Fig. 6.2.8 に Cu, Fe, Ni の SEMS の境界付近における線分析結果を示す. Cu の SEMS

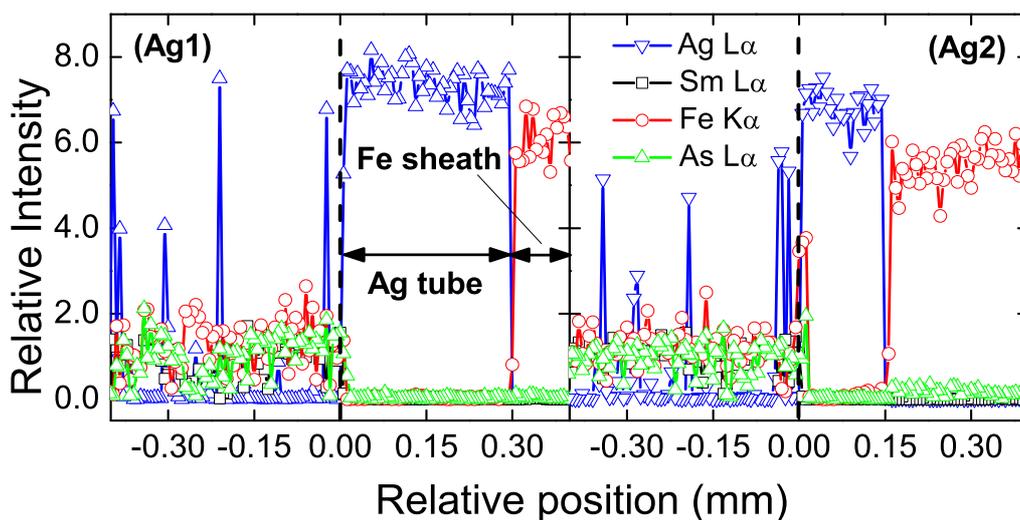


Fig.6.2.6 EPMA line scan for cross section of superconducting wire with Ag/Fe sheath. The colored lines indicate the each emission spectrum described in figure. The origin of the horizontal axis was defined as the position in which Sm intensity approached to zero, and the vertical axis was normalized by the average of Sm intensity around the center of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$.

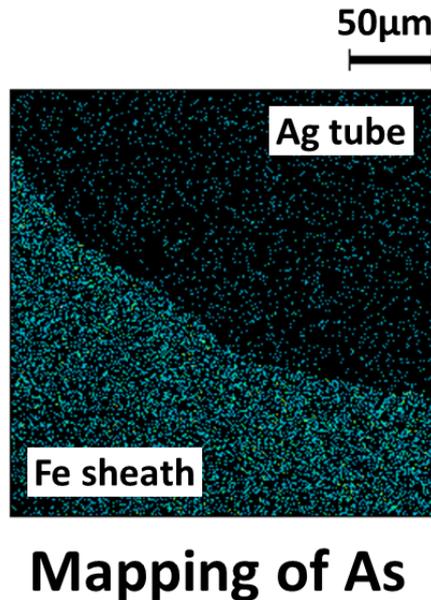


Fig.6.2.7 EPMA area mapping of As around the boundary between Ag and Fe.

に関しては, Sm, Fe, As 元素の強度は境界でほぼ完全に消えており, Cu がこれらの元素の拡散を阻止している. 一方, Ag と同様に Cu 自体が超伝導コア内部に侵入している事は Fig. 6.2.2 からわかる. Fe の SEMS に関しては, As 元素が超伝導コア内部よりも Fe 金属側の方でより大きい強度を示した. Fig. 6.2.6 でも As 元素が Fe シース内部に存在していた事から, As 元素は Fe 単体の金属内部の方がより安定に存在できる. Ni の SEMS に関しては, 超伝導コア内で Ni 元素の拡散が非常に大きく, Fe 元素や As 元素も Ni 金属内部に拡散しており, かなり大きな組成変化が予想される.

Fig. 6.2.9 に Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS の線分析の結果を示す. Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS ではすべての試料で反応層が確認され, それらの幅はそれぞれ 35, 34, 77, 79 μm 程度であった. Cr の SEMS のを除いて, これらの反応層を境に超伝導コア側の Sm, Fe, As 元素と金属シース側のそれぞれの元素の拡散はほぼ見られない. Cr の SEMS に関しては, 超伝導コア側からの拡散はないが, Fig. 6.2.2 で見られたように超伝導コア内部に Cr 元素の侵入が見られる.

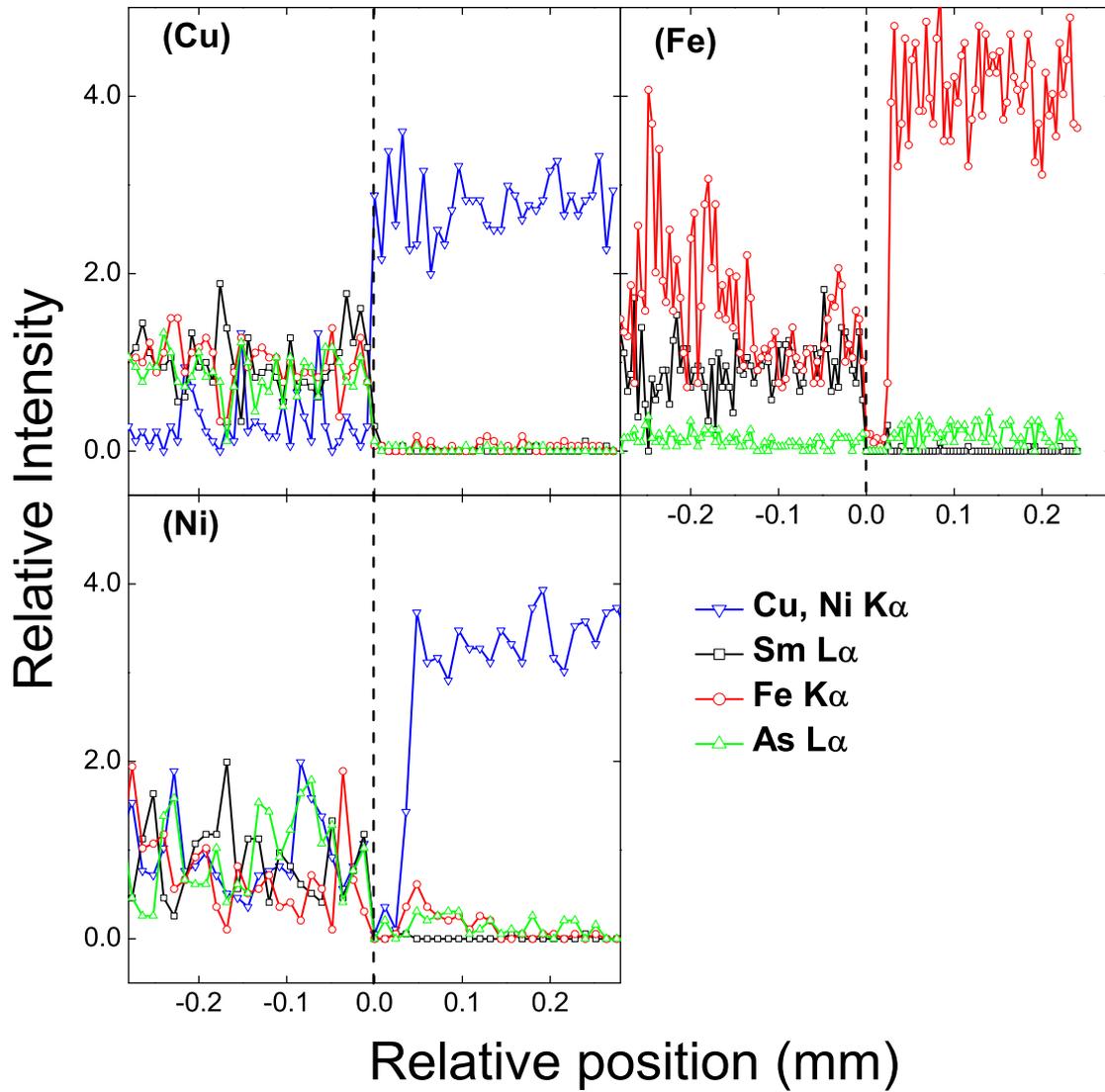


Fig.6.2.8 EPMA line scan for Cu, Fe and Ni SEMSs. The colored lines indicate the each emission spectrum described in figure. The origin of the horizontal axis was defined as the position in which Sm intensity approached to zero, and the vertical axis was normalized by the average of Sm intensity around the center of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$.

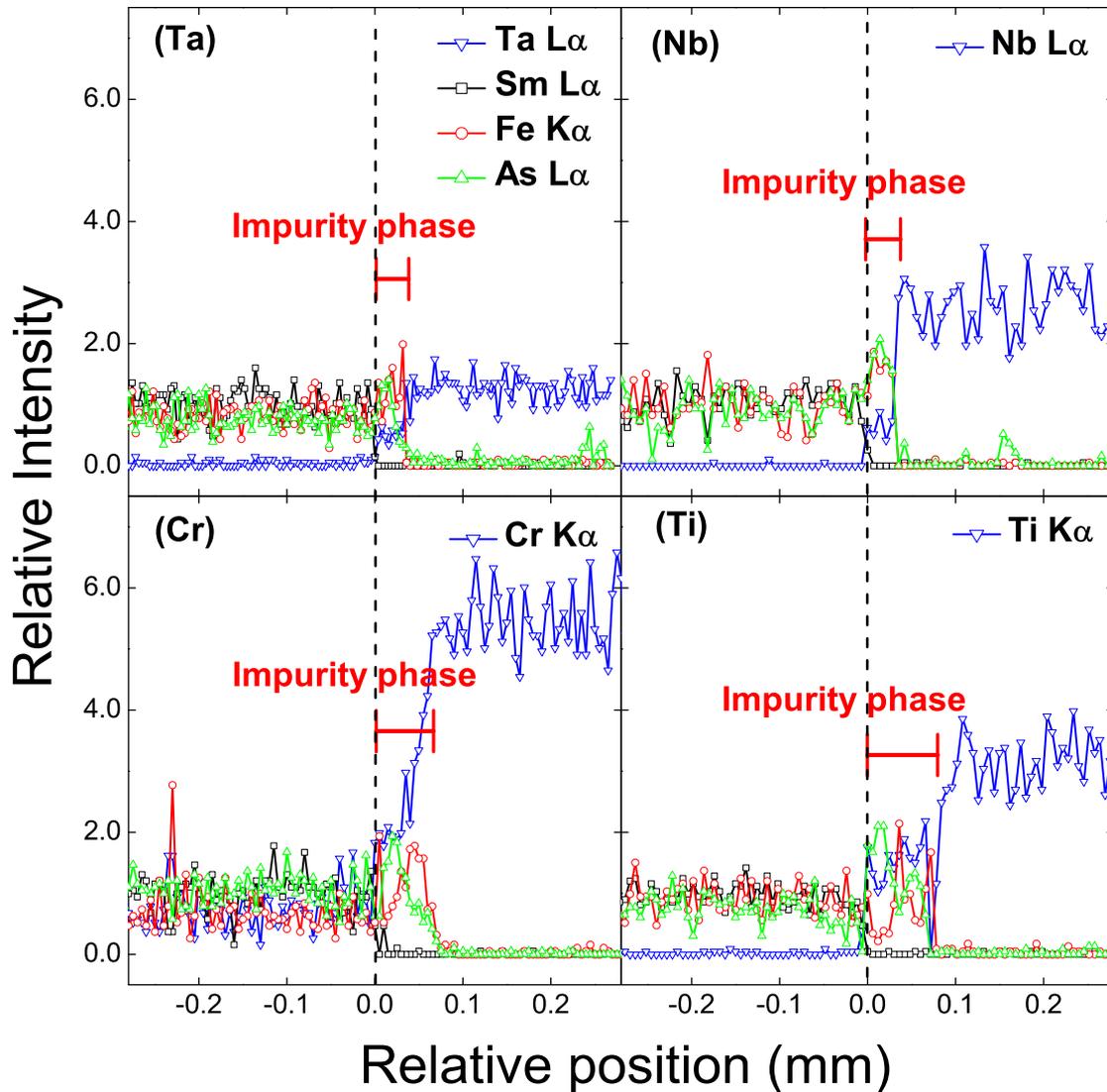


Fig.6.2.9 EPMA line scan for Ta, Nb, Cr and Ti SEMS. The colored lines indicate the each emission spectrum described in figure. The origin of the horizontal axis was defined as the position in which Sm intensity approached to zero, and the vertical axis was normalized by the average of Sm intensity around the center of $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$.

6.2.3 熱拡散における組成変化

$\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ 側

Fig. 6.2.10 は $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ の熱拡散反応による組成変化を示している。標準サンプルの $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ から得られたそれぞれの Sm, Fe, As の特性 X 線強度で規

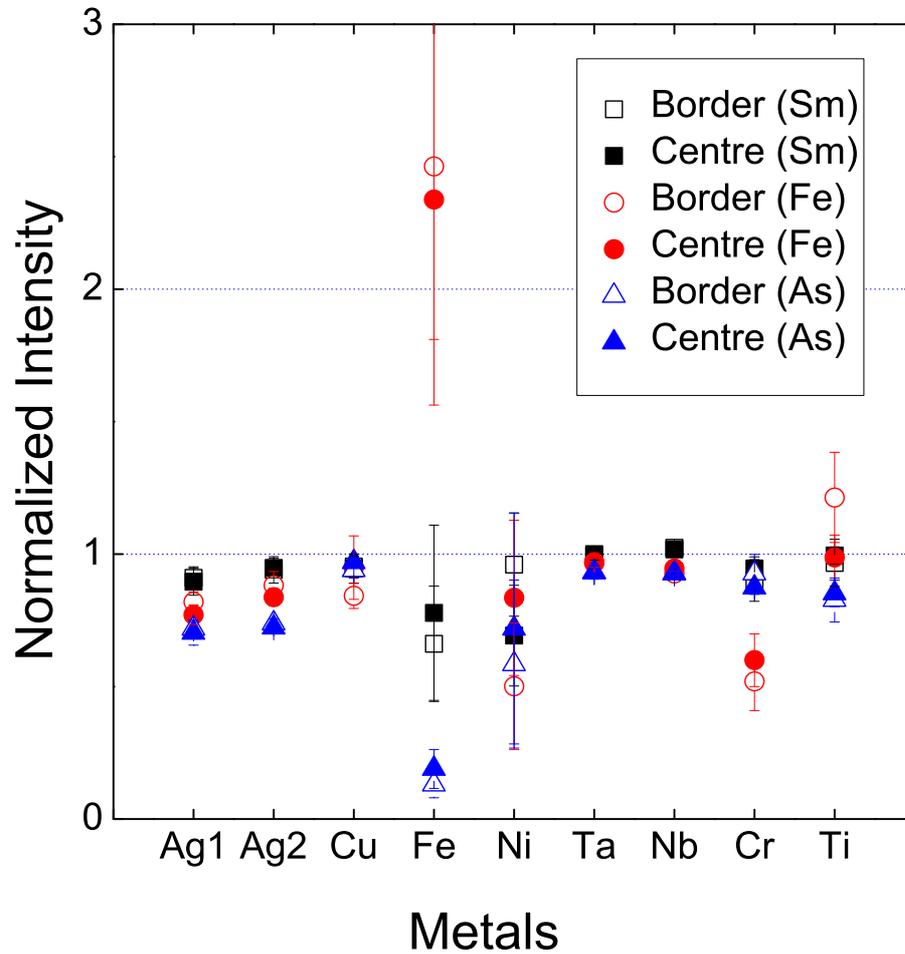


Fig.6.2.10 Quantitative analysis of Sm-1111 area for each SEMS and superconducting wires with Ag/Fe sheath. The result of Sm, Fe and As normalized by the intensity of each element in the as grown $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ for each border and center of Sm-1111 area. The black open squares refer to the measurement of Sm in the border; the black solid squares to that of Sm in the center; the red open circle to that of Fe in the border; the red solid circle to that of Fe in the center; the blue open triangle to that of As in the border; the blue solid triangle to that of As in the center.

格化しているので値が 1 に近いほど、その元素の組成変化は小さいと言える。Cu, Ta, Nb の SEMS については組成変化はほとんど起こしておらず、標準サンプルとほぼ同じ組成であると言える。Fe の SEMS では金属側の Fe が超伝導コア内に侵入して、標準試料の Fe 含有量の 2 倍以上の強度が観測された。Ni の SEMS に関しても、Fig. 6.2.8 で見られたように、大きな組成変化が見られた。

Ag1, Ag2 の超伝導コアの組成変化に関しては、単純にその他の SEMS と比較する事は

できない*². ここでは、標準サンプルと試料における Sm の相対強度を 1 とした時の、Fe と As の相対強度を求め、焼結に伴う組成変化を計算した. $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ は化学量論比では $\text{Sm:Fe:As}=1:1:1$ でありこの値に近い時、超伝導コア内部の元素が理想的な割合で存在していると言える. Table 6.2.1 にその結果を示す. ただし、この計算は超伝導コアの中心付近における定量分析結果から行った.

Cu の SEMS に関してはほぼ、超伝導コアに理想的な元素分布で Sm, Fe, As が存在しており、これは Cu が外側にこれらの元素の透過を許さない性質に起因する. また、Ag1, Ag2 に関しては As の割合に差が出ている. これは Fig. 6.2.6 で見られたように、Ag2 における Fe シース内に As が一部分布しており、その減少分が組成の変化として表れている. また、ここで生じた組成変化の違いが低温における Ag2 の残留抵抗の原因である可能性が示唆される. PIT 法で超伝導線材を作製する時、シース材として Ag のような柔らかい金属を使用すると、線材の両端で、断面における Ag の割合が大きくなり、中心付近では超伝導コアの割合が大きくなる. このために場所によって Ag の厚さに違いが生じ、焼成後に得られる超伝導線材も、場所によって異なる As の組成を示す. この As の透過は焼成条件によっても変化するが、透過量を減らすために焼成条件を緩めるとウィークリンクが生じ残留抵抗の原因となる. よって、Ag をシース材として超伝導線材に用いる時、その外側のシース材にはヒ素の拡散が起こらない Cu, Ta, Nb などの金属が相応しい.

Table 6.2.1 Composition change in superconducting core for Cu, Ta and Nb SEMS and superconducting wires of Ag1 and Ag2.

Metals	Sm : Fe : As
Ag1	1.0 : 0.88 : 0.81
Ag2	1.0 : 0.88 : 0.76
Cu	1.0 : 1.0 : 1.0
Ta	1.0 : 0.97 : 0.91
Nb	1.0 : 0.93 : 0.91

*² 超伝導線材における、超伝導コア部分は粉末形状から焼き固められているが、SEMS サンプルはバルク形状の $\text{SmFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ を使用しているため、両者の間で密度の差が生じており、EPMA では測定領域内に存在する元素の特性 × 線強度から定量分析を行うので、これらと比較するためにはこの密度の差を加味する必要がある.

金属シース側

Fig. 6.2.11 は各種金属の熱拡散反応による組成変化を示している。この図においても、各 SEMS の端における拡散反応に関与していない部分の特性 X 線強度で規格化しており、値が 1 に近いほど、拡散の影響が小さいと言える。やはり、超伝導コア内の元素を内側に透過させない Cu の SEMS で最も拡散の影響が小さい事が確認できた。一方、Ni の SEMS で、最も超伝導コアとの相互拡散が大きい事が観測された。また、Ta, Nb, Cr, Ti の SEMS では反応層において、それぞれの金属の組成は約半分程度に減少している。

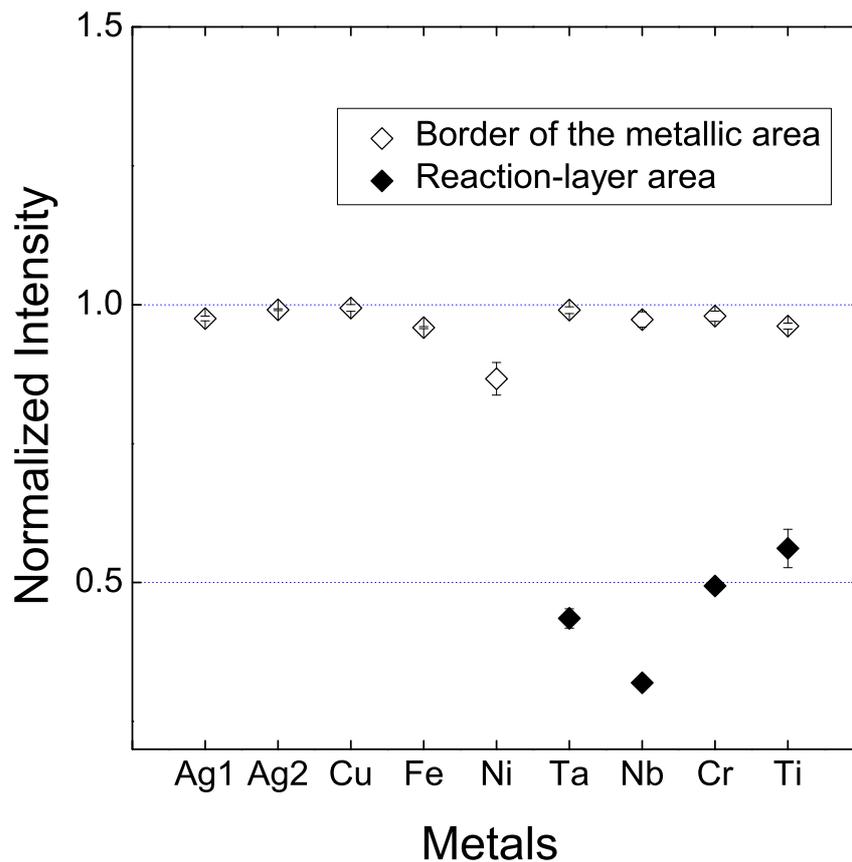


Fig.6.2.11 Quantitative analysis of metallic area for each SEMS and superconducting wires with Ag/Fe sheath. The result of metals as candidate of sheath material are normalized by the intensity of metal in the edge of each SEMS. The open diamonds refer to the measurement in the border of metallic area, and the solid diamonds to the measurement inside the reaction layer.

6.3 本章のまとめ

本章で得られた主要な結果を次にまとめる。

1. Fe と Ni をシース材として使用した場合、界面で反応層を形成する事はないが、超伝導コアの構成元素である Fe, As と、Fe, Ni のシース金属の元素が互いに熱拡散し、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に大きな組成変化をもたらす結果を得た。
2. Ta と Nb をシース材として使用した場合、超伝導コアの領域ではほとんど組成変化を示さなかったが、界面に反応層を形成した。第 5 章でこれらのシース材を用いたサンプルでは、超伝導が得られなかったが、これらのシース材は熱処理で超伝導コアに悪影響をほとんど与えない。この事から、形成される反応層が金属シースの界面で流れる超伝導流を妨げている事が明らかにされた。
3. Cr と Ti をシース材として使用した場合、わずかではあるが $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ に組成変化が起こる。特に Cr は超伝導コア内部への侵入が確認されている。またこれらの金属に関しても界面で反応層を形成する事が明らかになった。
4. Cu をシース材として使用した場合、この材料は高温焼結においても反応層が形成されず、Ag よりも $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の組成変化が小さい。Cu シース側から超伝導コアへの局所的な拡散が悪影響を及ぼさない限り、Ag よりもこの系におけるシース材として有用である。さらに Cu は安定化材料としても有効な金属であり、電気伝導率、熱伝導率が高く、Cu のシース材兼安定化材としての可能性が見出されたと言える。
5. Ag/Fe をシース材として使用した場合、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の組成変化は比較的小さく、界面で反応層も形成しない、実際に超伝導転移を起こす事も確認されている。第 5 章では残留抵抗が一つの問題とされているが、本章ではその原因の一つとして As の透過による超伝導コア内部の組成変化が見出された。また解決策として、Ag の外側には Fe ではなく、Cu, Ta, Nb 等を用いる事が最適であり、これによって As の組成変化を抑え、より高性能な超伝導線材の可能性を見出した。

第7章

結論

7.1 まとめ

本研究では、混合アニオン鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のバルク形状における超伝導特性を向上させるために、本物質の酸素サイトに置換されるフッ素の置換機構を探求するとともに、より均一性の高いフッ素置換量を可能にするための新しい手法「反応性固相バインダー法」を開発した。そして、この新手法を用いて、混合アニオン鉄系超伝導体では未だに実現されていない *ex-situ* PIT 法により超伝導線材を作製し、特性評価した。また、線材作製時の熱拡散反応により生じる $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と金属シース材の組成分布解析から、*ex-situ* PIT 法に最適なシース材の探索を行った。本研究で得られた成果は以下の3点に集約される。

- フッ素の拡散現象を利用する「反応性固相バインダー法」は、より均一で高密度なフッ素置換を可能にし、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の超伝導特性の向上に有効である。
- 「反応性固相バインダー法」を適用すると、従来不可能であった混合アニオン鉄系超伝導体の *ex-situ* PIT 法を用いた線材開発が可能となる。
- 鉄系超伝導線材の作製には、通常 Ag シースが使用されるが、実際 Ag シースのみではヒ素の拡散を防ぐことは不十分であり、外側に Cu を使用した二重構造を有するシース材が有効である。

7.2 総括

鉄系超伝導体は他の超伝導体と比較しても高い上部臨界磁場を有する物質である。この特性を生かした超伝導マグネットが作製できれば、従来にない高磁場を作ることが可能となり様々な分野への応用が期待できる。発見から日が浅い鉄系超伝導物質ではあるが、こ

のような利点から、その線材作製は 1111 系, 122 系, 11 系などですすでに行われている。この中でも本研究で採用した $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は鉄系超伝導体の中で最も高い T_c を有する物質であり、当然その線材化も重要視されている。ところが、混合アニオン鉄系超伝導体に関しては *in-situ* PIT 法の作製結果のみが報告されており、*ex-situ* PIT 法の作製は従来の方法では不可能であった。本研究で得られた成果は、それを可能にし、*ex-situ* PIT 法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材の最初の一報となった。この実現には混合アニオン鉄系超伝導体の高フッ素濃度化を実現した反応性固相バインダー法の確立が大きな役割を担った。

まず、第 3 章では $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の作製を行い、本研究で採用する合成経路で得られる超伝導体の特性を調べた。使用した合成経路では十分にフッ素置換が可能であることが見出され、高い超伝導特性が得られた。また、*ex-situ* PIT 法への適用を考慮して、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の再焼結が超伝導特性にもたらす変化を調べた。結果として、再焼結に伴い、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相からフッ素を含む不純物が分解され、母相に近付くことが判明した。そのために電気抵抗率測定からも非超伝導化が確認され、母相である SmFeAsO と酷似した振る舞いを示した。また熱処理中のフッ素は、結晶内で安定した状態にはなっておらず、熱拡散で移動しながら物質の最表面で不純物相へと分解されていることが示された。このことは焼成時間の経過とともに、結晶全体からフッ素濃度が減少することにつながる。これを抑えるために、第 4 章では再焼結時に表面で分解した $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相を再度生成するような反応プロセスの開発を行った。ここで開発されたのが「反応性固相バインダー法」である。少量の SmF_3 粉末を含む混合粉末を $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 粉末内に混入し、再焼結時に結晶粒子間の表面で $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相の生成を促す方法である。結果としては SmF_3 粉末のみではこの効果が得られなかったが、ここに 233 粉末を混ぜる事で格子定数は大幅に減少し、再焼結後に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の高フッ素濃度化が実現した。超伝導転移温度も再焼結前のサンプルより高い値が得られ、最大で $T_c(\text{onset}) = 55.2 \text{ K}$, $T_c(\text{zero}) = 42.5 \text{ K}$, $T_c(\text{middle}) = 53.6 \text{ K}$ を観測した。磁化測定からはバインダーを加えたサンプルで磁場印加に対する反磁性磁化の減衰が抑えられ、再焼結前のサンプルよりも強いピン止め力を得ることに成功した。また、興味深いことに、「反応性固相バインダー法」により得られた $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のフッ素置換量が、従来固溶限であると考えられてきたフッ素元置換量を超えており、この系におけるドーピング手段として新しい手法が確立されたと言える。第 5 章では、この「反応性固相バインダー法」を用いることで、初めて *ex-situ* PIT 法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材が実現した。得られた超伝導特性は、 $T_c(\text{onset}) = 51 \text{ K}$ で Transport $J_c = 4000 \text{ A/cm}^2$ を示し、従来の混合アニオン鉄系超伝導線材の特性を超える値が得られた。この線材の超伝導コア内部では大きな Ag のピークが検出され、粒間に Ag が混入していることを確認した。この章では、作製された超伝導線材の残留抵抗が問題とされており、この Ag の混入が残留抵抗の原因の一つであると考え

られる。また、Magnetic J_c は 68000 A/cm^2 であり、自己磁場において Transport J_c を大きく上回った。この原因としては超伝導コアの粒子間に存在するウィークリンクが挙げられる。またスケーリング則から本研究で得られた超伝導線材のピンニング機構としては点状のノーマルピンニングである事が導かれた。第6章では、この *ex-situ* PIT 法に適用できるシース材を熱処理後の $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ との界面における組成変化から探索した。結果としては Cu のシース材としての可能性を広げるとともに、第5章で使用した Ag/Fe シースにおける改善点を得ることができた。Cu シースは高温焼結においても超伝導コアとの界面に反応層を形成せず、超伝導コアからの Sm, Fe, As の拡散はほぼすべて Cu 界面で止められる。一方、Cu 元素自体は超伝導コアへ局所的に拡散するため、これが悪影響を及ぼさない限り、Ag よりもこの系におけるシース材として有用である。また、本章では第5章で問題とされた残留抵抗の原因として As が Ag 層を透過することにより、超伝導コア内部の組成変化が確認された。この解決策として、Cu, Ta, Nb などの As の拡散を抑える金属を、Ag の外側のシース材に採用する事が挙げられる。これによって超伝導コアの組成変化を抑え、より高性能な超伝導線材の可能性を見出した。

7.3 今後の展望

本研究で考案した「反応性固相バインダー法」は、まだ開発されたばかりであり、この合成方法でどれだけのフッ素置換量が可能であるのか？それに伴い超伝導特性がどのように変化していくのか？等の基礎的な知見はまだ得られていない。しかし、これらを知ることによって、より高特性な超伝導コアを実現することが可能となり、高性能超伝導線材開発の分野でも重要な役割を果たすことになる。

本研究では、従来の方法で不可能であった *ex-situ* PIT 法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材が、「反応性固相バインダー法」を用いることで作製できることが初めてわかり、今後の混合アニオン鉄系超伝導線材の開発起点を設けることができた。また、その性能も *ex-situ* PIT 法を用いた線材より優れていたが、得られた線材をさらに洗練して高い超伝導特性を実現することが今後必要となっていく。本研究で得られた超伝導線材には意図したピンニングセンターの導入によりピン止め力を向上させることや、テープ化により配向性を利用してウィークリンクを改善すること、多芯化により熱的・磁氣的不安定性を解消する試みなどは、まだ行われていない。今後本研究で得られた混合アニオン鉄系超伝導線材の高特性化を進めていく中でこれらのアプローチは有効である。

参考文献

- [1] 北沢 宏一, 応用物理 **80**, 371 (2011).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [3] H. K. Onnes, Commun. Phys. Lab. Leiden **122**, 124 (1911).
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit, Phys. Rev. **95**, 1435 (1954).
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1988).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
- [7] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [8] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [9] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen and D. H. Fang, Nature **453**, 761 (2008).
- [10] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).
- [11] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li and C. Q. Jin, Solid State Commun. **148**, 538 (2008).
- [12] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu, Proc. Natl Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).
- [13] K. Togano, A. Matsumoto and H. Kumakura, Appl. Phys. Express **4**, 043101 (2011).
- [14] M. Fujioka, T. Kota, M. Matoba, T. Ozaki, Y. Takano, H. Kumakura and K. Kamihara, Appl. Phys. Express **4**, 063102 (2011).
- [15] Z. Gao, L. Wang, C. Yao, Y. Qi, C. Wang, X. Zhang, D. Wang, C. Wang, Y. Ma, Appl. Phys. Lett. **99**, 242506 (2011).

- [16] 丹羽 雅昭, 超伝導の基礎 (東京電機大学出版局, 2006).
- [17] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [18] G. P. Meisner, *Physica B and C* **108**, 763 (1981).
- [19] I. Shirotni, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, N. Takeda, M. Ishikawa and T. Yagi, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, s2201 (2003).
- [20] B. S. Chandrasekhar and J. K. Hulm, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 259 (1958).
- [21] B. T. Matthias, V. B. Compton and E. Corenzwit, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 130 (1961).
- [22] H. F. Braun, *Phys. Lett. A* **75**, 386 (1980).
- [23] C. U. Segre and H. F. Braun, *Phys. Lett. A* **85**, 372 (1981).
- [24] K. Kayanuma, H. Hiramatsu, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **105**, 073903 (2009).
- [25] Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayahi and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77**, 214515 (2008).
- [26] H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77**, 224431 (2008).
- [27] K. Kayanuma, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **76**, 195325 (2007).
- [28] K. Kayanuma, R. Kawamura, H. Hiramatsu, H. Yanagi, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, *Thin Solid Films* **516**, 5800 (2008).
- [29] Y. Takano, S. Kornatsuzaki, H. Komasaki, T. Watanabe, Y. Takahashi and K. Takase, *J. Alloys Comp.* **451**, 467 (2008).
- [30] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, T. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, (2008).
- [31] R. E. Baumbach, J. J. Hamlin, L. Shu, D. A. Zocco, N. M. Crisosto and M. B. Maple, *New J. Phys.* **11**, 025018 (2009).
- [32] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Yanagi, Y. Kamiya and H. Hosono, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2916 (2008).
- [33] T. M. McQueen, M. Regulacio, A. J. Williams, Q. Huang, J. W. Lynn, Y. S. Hor, D. V. West, M. A. Green and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **78**, 024521 (2008).
- [34] J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J. H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher and A. Carrington, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147001 (2009).
- [35] J. Yang, Z. C. Li, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 082001 (2008).

-
- [36] J. Yang, X. L. Shen, W. Lu, W. Yi, Z. C. Li, Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *New J. Phys.* **11**, 025005 (2009).
- [37] H. Kito, H. Eisaki and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 063707 (2008).
- [38] K. Miyazawa, K. Kihou, P. M. Shirage, C. H. Lee, H. Kito, H. Eisaki and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034712 (2009).
- [39] Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Europhys. Lett.* **83**, 17002 (2008).
- [40] A. S. Sefat, A. Hug, M. A. McGuire, R. Y. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens and K. H. Stone, *Phys. Rev. B* **78**, 104505 (2008).
- [41] G. H. Cao, S. A. Jiang, X. Lin, C. Wang, Y. K. Li, Z. Ren, Q. Tao, C. M. Feng, J. H. Dai, Z. Xu and F. C. Zhang, *Phys. Rev. B* **79**, 174505 (2009).
- [42] C. Wang, S. Jiang, Q. Tao, Z. Ren, Y. Li, L. J. Li, C. M. Feng, J. H. Dai, G. H. Cao and Z. A. Xu, *Europhys. Lett.* **86**, 47002 (2009).
- [43] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *Nature* **453**, 376 (2008).
- [44] H. Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *Physica C* **469**, 413 (2009).
- [45] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 073701 (2008).
- [46] S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono and M. Seto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 103706 (2008).
- [47] Y. Kohama, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Kawaji, T. Atake and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, 020512 (2008).
- [48] A. J. Drew, Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rossle, K. W. Kim, C. Baines, *Nature Mater.* **8**, 310 (2009).
- [49] S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14428 (2008).
- [50] S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, M. Hirano and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113709 (2008).
- [51] S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *New J. Phys.* **11**, 025012 (2009).
- [52] Z. A. Ren, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [53] P. Qi, Z. S. Gao, L. Wang, D. L. Wang, X. P. Zhang and Y. W. Ma, *Supercond.*

- Sci. Technol. **21**, 115016 (2008).
- [54] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113712 (2008).
- [55] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel and D. Johrendt, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 7949 (2008).
- [56] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying and X. H. Chen, J. Phys. Condens. Matter **20**, 422201 (2008).
- [57] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, J. Zhou, X. D. Zhang, P. Zheng, N. L. Wang and J. L. Luo, Chinese Phys. Lett. **25**, 3403 (2008).
- [58] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008).
- [59] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).
- [60] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel and H. Rosner, Phys. Rev. Lett. **101**, 207004 (2008).
- [61] L. J. Li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, Z. W. Zhu, G. H. Cao and Z. A. Xu, New J. Phys. **11**, 025008 (2009).
- [62] S. R. Saha, N. P. Butch, K. Kirshenbaum, J. Paglione and P. Y. Zavalij, Phys. Rev. Lett. **103**, 037005 (2009).
- [63] H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Phys. Rev. B **80**, 052501 (2009).
- [64] T. Goko, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, Pengcheng Dai, A. C. Hamann, W. Z. Hu, H. Kageyama, G. M. Luke, J. L. Luo, B. Nachumi, N. Ni, D. Reznik, D. R. Sanchez-Candela, A. T. Savici, K. J. Sikes, N. L. Wang, C. R. Wiebe, T. J. Williams, T. Yamamoto, W. Yu, and Y. J. Uemura, Phys. Rev. B **80**, 024508 (2009).
- [65] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. A. Xu and G. Cao, J. Phys., Condens. Matter **21**, 382203 (2009).
- [66] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli and S. J. Clarke, Chem. Commun. **45**, 5918 (2008).
- [67] J. H. Tapp, Z. J. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu and A. M. Guloy, Phys. Rev. B **78**, 060505 (2008).
- [68] Z. Deng, X. C. Wang, Q. Q. Liu, S. J. Zhang, Y. X. Lv, J. L. Zhu, R. C. Yu and C. Q. Jin, Europhys. Lett. **87**, 37004 (2009).
- [69] S. J. Zhang, X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, X. H. Yu, Z. J. Lin, Y. S. Zhao,

-
- L. Wang, Y. Ding, H. K. Mao and C. Q. Jin, *Europhys. Lett.* **88**, 47008 (2009).
- [70] G. Hägg and A. L. Kindstrom, *Z. Phys. Chem.* **22**, 455 (1933).
- [71] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong and R. J. Cava, **79**, 014522 (2009).
- [72] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 012505 (2008).
- [73] S. Margadonna, Y. Yakabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata and K. Prassides, *Phys. Rev. B* **80**, 064506 (2009).
- [74] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012503 (2009).
- [75] X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen and H. H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 024516 (2009).
- [76] H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 085001 (2009).
- [77] G. F. Chen, T. L. Xia, H. X. Yang, J. Q. Li, P. Zheng, J. L. Luo and N. L. Wang, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 072001 (2009).
- [78] S. Sato, H. Ogino, N. Kawaguchi, Y. Katsura, K. Kishio, J. Shimoyama, H. Kotegawa and H. Tou, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 045001 (2010).
- [79] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 075008 (2009).
- [80] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Chen, B. Shen, B. Zeng and H. H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 220512 (2009).
- [81] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio and J. Shimoyama, *J. Phys. Soc.* **78**, 123707 (2009).
- [82] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 083704 (2008).
- [83] T. Noumura, Y. Inoue, S. Matsuishi, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata and H. Hosono, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 055016 (2009).
- [84] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell and S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **45**, 2189 (2009).
- [85] H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072506 (2010).
- [86] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **79**, 224511

- (2009).
- [87] K. Horigane, H. Hiraka and K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 0747718 (2009).
- [88] 増田 正美, *超伝導エネルギー入門* (オーム社, 1992).
- [89] 太刀川 恭治, *Science Portal China 中国科学技術月報* 2009年2月号(第28号).
http://www.spc.jst.go.jp/hottopics/0902super/r0902_tachigawa.html (accessed 12/25/2011)
- [90] 林 和彦, *応用物理* **79**, 3 (2010).
- [91] T. Kato, S. Kobayashi, K. Yamazaki, K. Ohkura, M. Ueyama, N. Ayai, J. Fujikami, E. Ueno, M. Kikuchi, K. Hayashi and K. Sato, *Physica C* **412**, 1066 (2004).
- [92] S. Kobayashi, K. Yamazaki, T. Kato, K. Ohkura, E. Ueno, K. Fujino, J. Fujikami, N. Ayai, M. Kikuchi, K. Hayashi, K. Sato and R. Hata, *Physica C* **426**, 1132 (2005).
- [93] N. Ayai, M. Kikuchi, K. Yamazaki, S. Kobayashi, S. Yamade, E. Ueno, J. Fujikami, T. Kato, K. Hayashi, K. Sato, R. Hata, J. Iihara, K. Yamaguchi and J. Shimoyama, *IEEE Trans. Applied Superconductivity* **17**, 3075 (2005).
- [94] 大倉 健吾, 岡崎 徹, 佐藤 謙一, *SEI テクニカルレビュー* **171**, 50 (2007).
- [95] M. Inoue, T. Kiss, T. Nakamura, T. Fujikawa, S. Awaji, K. Watanabe, A. Ibi, S. Miyata, T. Tamada and Y. Shiohara, *IEEE Trans. Applied Superconductivity* **17**, 3207 (2007).
- [96] 藤野 剛三, 林 敏広, 佐波 剛, 久田 孝治, 大松 一也, 岡崎 徹, *SEI テクニカルレビュー* **171**, 27 (2007).
- [97] 東尾 仁, 新里 剛, 林 和彦, 北島 健二, 有吉 剛, 澤井 孝典, *SEI テクニカルレビュー* **171**, 50 (2007).
- [98] 和泉 輝郎, *応用物理* **79**, 14 (2010).
- [99] D. Dimons, P. Chaudhari and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **41**, 4038 (1990).
- [100] K. E. Gray, M. B. Field and D. J. Miller, *Phys. Rev. B* **58**, 9543 (1998).
- [101] S. M. Rossnagel and J. J. Cuomo, *Mater. Res. Soc. Bull.* **12**, 40 (1987).
- [102] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno and O. Kohno, *Physica C* **185**, 1959 (1991).
- [103] T. Muroga, T. Araki, T. Niwa, Y. Iijima, T. Saitoh, I. Hirabayashi, Y. Yamada and Y. Shiohara, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 2532 (2003).
- [104] K. Kakimoto, M. Igarashi, Y. Hanada, T. Hayashida, C. Tashita, K. Morita, S. Hanyu, Y. Sutoh, H. Kutami, Y. Iijima and T. Saitoh, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 014016 (2010).
- [105] Y. Shiohara, N. Fujiwara, H. Hayashi, S. Nagaya, T. Izumi and M. Yoshizumi,

- Physica C **469**, 863 (2009).
- [106] A. Goyal, S. Kang, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijaduola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook and F. A. List, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 20 (2007).
- [107] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. watanabe, A. Ibi, T. Kato, T. Hirayama and T. Shiohara, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 32502 (2005).
- [108] A. Ibi, S. Miyata, R. Kuriki, H. Kobayashi, H. Fukushima, A. Kinoshita, T. Kato, T. Hirayama, Y. Yamada and Y. Shiohara, *Physica C* **468**, 1514 (2008).
- [109] M. Miura, T. Kato, M. Toshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara, *Appl. Phys. Express* **2**, 023002 (2009).
- [110] 熊倉 浩明, *応用物理* **80**, 392 (2011).
- [111] 熊倉 浩明, 竹内 孝夫, *応用物理* **76**, 44 (2007).
- [112] W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Nenkov and B. Holzapfel, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 062001 (2008).
- [113] K. Togano, J-M. Hur, A. Matsumoto and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 015003 (2009).
- [114] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto and H. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3669 (2004).
- [115] 高野 義彦, *応用物理* **79**, 20 (2010).
- [116] Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamagushi, H. Takeya, H. Kumakura and Y. Takano, *Appl. Phys. Express* **2**, 083004 (2009).
- [117] T. Ozaki, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, T. Takano, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano, arXiv: 1103.3602.
- [118] L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, Z. Gao, Z. Zhang, Y. Ma, S. Awaji, G. Nishijima and K. Watanabe, *Physica C* **470**, 183 (2010).
- [119] X. Zhang, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, Z. Gao, Z. Zhang and Y. Ma, *Physica C* **470**, 104 (2010).
- [120] L. Wang, Y. P. Qi, D. L. Wang, Z. S. Gao, X. P. Zhang, Z. Y. Zhang, C. L. Wang and Y. W. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 075005 (2010).
- [121] Y. W. Ma, L. Wang, Y. P. Qi, Z. S. Gao, D. L. Wang and X. P. Zhang, arXiv: 1008.1735.
- [122] P. J. W. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, K. Rogecki, J. Karpinski, N. D. Zhigadlo and B. Batlogg, *Nature Mater.* **9**, 628 (2010).
- [123] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann and A. Polyanskii, *Nature* **414**, 368 (2001).

- [124] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, *New J. Phys.* **12**, 033005 (2010).
- [125] S. Jiang, J. Liu, C. Lin, L. Bai, W. Xiao, Y. Zhang, D. Zhang, X. Li, Y. Li and L. Tang, *J. Appl. Phys.* **108**, 083541 (2010).
- [126] Z. S. Gao, L. Wang, Y. P. Qi, D. L. Wang, X. P. Zhang and Y. W. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 112001 (2008).
- [127] Z. S. Gao, L. Wang, Y. P. Qi, D. L. Wang, X. P. Zhang, Y. W. Ma, H. Yang and H. H. Wen, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 105024 (2008).
- [128] 中井 泉, 泉 富士夫, 粉末 X 線解析の実際 第 2 版 (朝倉書店, 2009).
- [129] 柿木 二郎, X 線結晶学 上 (丸善, 1975).
- [130] 斎藤 喜彦, X 線結晶学 下 (丸善, 1975).
- [131] W. H. Hall, *Pro. Phys. Soc.* **62**, 741 (1949).
- [132] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [133] 立木 昌, 藤田 敏三, 超伝導の科学 (裳華房, 1999).
- [134] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [135] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
- [136] A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, H. W. Weber, W. K. Kwok, L. H. Nunez, T. J. Moran, C. H. Sowers and H. Claus, *Phys. Rev. B* **36**, 7151 (1987)
- [137] E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 283 (1989).
- [138] T. Higushi, S. I. Yoo and M. Murakami, *Phys. Rev. B* **59**, 1514 (1999).
- [139] E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.* **44**, 1360 (1973).
- [140] M. R. Koblishka, *Physica C* **282-287**, 2193 (1997).
- [141] D. Dew-Hughes, *Philos. Mag.* **30**, 293 (1974).
- [142] I. Shigeta, T. Abiru, K. Abe, A. Nishida, Y. Matsumoto, *Physica C* **392-396**, 359 (2003).
- [143] Y. Ding, Y. Sun, J. C. Zhuang, L. J. Cui, Z. X. Shi, M. D. Sumption, M. Majoros, M. A. Susner, C. J. Kovacs, G. Z. Li, E. W. Collings and Z. A. Ren, *Supercond. Sci. Technol.* **24** 125012 (2011).
- [144] 木ノ内 嗣郎, 電子プローブ・マイクロアナライザー (技術書院, 2008).
- [145] 山田 豊, 中塚 雅人, 太刀川 恭治, 熊倉 浩明, *低温工学* **40**, 493 (2005).
- [146] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, M. R. Cimberle and A. S. Siri, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 230 (2001).
- [147] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fuji and K. Togano, *Appl. Phys. Lett.* **79**,

- 2435 (2001).
- [148] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi and I. McDougall, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 193 (2001).
- [149] Y. Shinoda, S. W. Kim, F. Wakai and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 125 (2008).
- [150] C. Wang, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, C. Yao, Z. Zhang and Y. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 055002 (2010).
- [151] B. Ni, T. Munakata, T. Matsushita, M. Iwakuma, K. Funaki, M. Takeo and K. Yamafuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1658 (1988).
- [152] Y. Yokoyama, T. Kubo, Y. Nakagawa, M. Umeda, Y. Suzuki and S. Yoshida, *Physica C* **219**, 327 (1993).
- [153] S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami and I. Hirabayashi, *Physica C* **463-465**, 308 (2007).
- [154] M. Fujikura, S. Nariki, N. Sakai, I. Hirabayashi and M. Murakami, *Physica C* **426-431**, 527 (2005).
- [155] H. Seki, A. Wongsatanawarid, S. Kobayashi, Y. Ikeda and M. Murakami, *Physica C* **470**, 1177 (2010).
- [156] A. Wongsatanawarid, H. Seki, S. Kobayashi and M. Murakami, *Physica C* **470**, 1167 (2010).
- [157] T. Yamashita, J. A. Alarco, J. Rishies, A. Bhargava, J. C. Barry and I. D. R. Mackinnon, *Physica C* **298**, 159 (1998).
- [158] T. Aomine and K. Tsuru, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2013 (1987).
- [159] J. E. Evetts and B. A. Glowacki, *Cryogenics* **28**, 641 (1988).
- [160] M. E. Mchenry, M. P. Maley and J. O. Willis, *Phys. Rev. B* **40**, 2666 (1989).
- [161] K. Noto, H. Morita, K. Watanabe, T. Murakami, Y. Koyanagi, I. Yoshii, I. Sato, H. Sugawara, N. Kobayashi, H. Fujimori and Y. Muto, *Physica B & C* **148**, 239 (1987).
- [162] T. Fukami, K. Miyoshi, T. Nishizaki, Y. Horie, F. Ichikawa and T. Aomine, *Physica C* **202**, 167 (1992).
- [163] T. Aomine and A. Yonekura, *Phys. Lett.* **114A**, 16 (1986).
- [164] T. Aomine, E. Tanaka, S. Yamasaki, K. Tani and A. Yonekura, *J. Low. Temp. Phys.* **74**, 263 (1989).
- [165] A. I. Dyachenko, *Physica C* **213**, 169 (1993).
- [166] T. Okada, *Cryogenics* **30** (September Supplement), 72 (1990).
- [167] 堀内 健文, 川手 剛雄, *神戸製鋼技報* **25**, 84 (1974).

-
- [168] M. G. Kaganer, *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering* (Israel Program For Scientific Translations, 1969).
- [169] K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuya, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata and T. Mitsui, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 1231 (1991).
- [170] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler and T. Freltoft, *Physica C* **217**, 360 (1993).

付録 A

単位系

現在, 物理量の単位系の統一化がすすめられる中, 超伝導の理論分野では CGS-Gauss 単位系が未だに用いられている. 本研究においても, 理論式の導入には CGS-Gauss 単位系を用いた. この単位系は長さに cm, 質量に g, 時間に s, また, 電気の単位として esu と磁気の単位として emu を使用する. esu と emu の定義を以下に示す. esu: 真空の誘電率を無次元の 1 として 1 esu とは真空中において, 1 cm 隔てておかれた等量の電荷間に働く力が 1 dyn となるような各電荷の大きさと定義する. emu: 真空の透磁率を無次元の 1 として 1 emu とは真空中において, 1 cm 隔てておかれた等量の磁荷間に働く力が 1 dyn となるような各磁荷の大きさと定義する. MKSA と CGS-Gauss 単位系を coulomb の法則で関係づけて, これらの単位換算をまとめる [16].

coulomb の法則において静電気力を $F(N)$ として, CGS-Gauss 単位系の 1 esu を, MKSA 単位系の電荷の単位クーロン (C) に換算する.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{r^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = c_0^2 \times 10^{-7} \quad (\text{A.2})$$

$$c_0 = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{A.3})$$

ここに, $1 \text{ esu} = q \text{ C}$, $F = 1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$, $Q=q$, $r = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$, を代入する.

$$10^{-5} = c_0^2 \times 10^{-7} \frac{q^2}{(10^{-2})^2} = c_0^2 q^2 \times 10^{-3} \quad (\text{A.4})$$

$$\rightarrow q^2 = \frac{10^{-5}}{c_0^2 \times 10^{-3}} = \frac{10^{-2}}{c_0^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\rightarrow q = \frac{10^{-1}}{c_0} \quad (\text{A.6})$$

$$\rightarrow 1 \text{ esu} = \frac{10^{-1}}{c_0} \text{ C} \quad (\text{A.7})$$

次に, coulomb の法則において磁気力を $F(\text{N})$ として, CGS-Gauss 単位系の 1 emu を, MKSA 単位系の磁荷の単位ウェーバー (Wb) に換算する.

$$F_m = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{Q_m^2}{r^2} \quad (\text{A.8})$$

ここに, $1 \text{ emu} = q_m \text{ Wb}$, $F = 1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, $Q_m = q_m$, $r = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$, を代入する.

$$10^{-5} = \frac{1}{4\pi(4\pi \times 10^{-7})} \frac{q_m^2}{(10^{-2})^2} = \frac{q_m^2}{16\pi^2 \times 10^{-11}} \quad (\text{A.9})$$

$$\rightarrow q_m^2 = 10^{-5} \times (16\pi \times 10^{-11}) = 16\pi^2 \times 10^{-16} \quad (\text{A.10})$$

$$\rightarrow q_m = 4\pi \times 10^{-8} \quad (\text{A.11})$$

$$\rightarrow 1 \text{ emu} = 4\pi \times 10^{-8} \text{ Wb} \quad (\text{A.12})$$

Table A.0.1 Unit conversion (CGS-Gauss/MKSA).

Physical Quantity	CGS-Gauss system	MKSA system
Electric Charge	1 esu	$\frac{10^{-1}}{c}$ C
Electric Current	1 esu/s	$\frac{10^{-1}}{c}$ A
Electric Current Density	1 esu/s·cm ²	$\frac{10^3}{c}$ A/m ²
Electric Potential	1	$c \times 10^{-6}$ V
Electric Flux density	1 esu/cm ²	$\frac{10^3}{4\pi c}$ C/m ²
Electric Field	1	$c \times 10^{-4}$ V/m
Electric Resistance	1	$c^2 \times 10^{-5}$ Ω
Electric Capacitance	1	$\frac{10^9}{c^2}$ F
Electric Permittivity	1	$\frac{10^{11}}{4\pi c^2}$ F/m
Magnetic Charge	1 emu	$4\pi \times 10^{-8}$ Wb
Magnetic Flux	1 Mx	10^{-8} Wb
Magnetic Flux Density	1 G	10^{-4} T
Magnetic Field	1 Oe	$\frac{10^3}{4\pi}$ A/m
Magnetization	1 G	10^3 A/m
Inductance	1	10^{-9} H
Magnetic Permeability	1	$\frac{4\pi}{10^7}$ H

付録 B

GL 方程式の無次元化

GL 方程式を無次元化するために, (1.61) 式に加えて下記の無次元変数 \mathbf{r}' , \mathbf{B}' , \mathbf{A}' を定義する.

$$\Psi = |\Psi_0| \times \psi' \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{r} \equiv \lambda \mathbf{r}' \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{B} \equiv \sqrt{2} H_c \mathbf{B}' \quad (\text{B.3})$$

$$\mathbf{A} \equiv \sqrt{2} H_c \mathbf{A}' \quad (\text{B.4})$$

$$\nabla = \frac{d}{d\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}'}{d\mathbf{r}} \frac{d}{d\mathbf{r}'} = \frac{1}{\lambda} \nabla' \quad (\text{B.5})$$

(1.43) 式にこれらの式を代入する. また (1.47) 式, (1.63) 式, (1.72) 式を用いる事で次式を導く.

$$\begin{aligned} f^S &= f^N - \alpha(T) \left(\frac{\alpha(T)}{2\beta} \right) |\psi'|^2 + \beta \left(\frac{\alpha(T)}{2\beta} \right)^2 |\Psi|^4 \\ &\quad + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-\frac{i\hbar}{\lambda} \nabla' - \frac{e^*}{c} \sqrt{2} H_c \lambda^2 \frac{1}{\lambda} \mathbf{A}' \right) \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} \Psi \right|^2 + \frac{1}{8\pi} |\sqrt{2} H_c \mathbf{B}'|^2 \\ &= f^N + 2e_c \left\{ |\psi'|^2 - \frac{1}{2} |\psi'|^4 - \left| \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{A}' \right) \psi' \right|^2 - |\mathbf{B}'|^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

ここで $e_c = H_c^2 / 8\pi$ とした. また次式のように自由エネルギーを定義する.

$$f'^S = \frac{f^S}{2e_c}, f'^N = \frac{f^N}{2e_c} \quad (\text{B.7})$$

(1.43) 式は次式となり GL 理論における Helmholtz 自由エネルギー密度を無次元化する事で, 物質固有の量として κ のみが含まれている.

$$f'^S = f'^N + \left\{ |\psi'(\mathbf{r}')|^2 - \frac{1}{2} |\psi'(\mathbf{r}')|^4 - \left| \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{A}'(\mathbf{r}') \right) \psi'(\mathbf{r}') \right|^2 - |\mathbf{B}'(\mathbf{r}')|^2 \right\} \quad (\text{B.8})$$

(1.51) 式に (B.1) 式 ~ (B.4) 式と (1.61) 式を代入し以下の式を導出する.

$$\begin{aligned} & -\alpha \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} \psi' + 2\beta \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} \left(\frac{\alpha}{2\beta} \right) \psi' |\psi'|^2 + \frac{1}{2m^*} \left(-\frac{i\hbar}{\lambda} \nabla' - \frac{e^*}{c_0} \sqrt{2H_c \lambda} \mathbf{A}' \right)^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} \psi' \\ & = \alpha \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} \left\{ -\psi' + \psi' |\psi'|^2 + \xi^2 \frac{\kappa^2}{\lambda^2} \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{A}' \right)^2 \psi' \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

(B.9) 式を満たすには次式が成り立てばよい.

$$\left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{A}'(\mathbf{r}') \right)^2 \psi'(\mathbf{r}') = \psi'(\mathbf{r}') (1 - |\psi'(\mathbf{r}')|^2) \quad (\text{B.10})$$

(1.52) 式に (B.1) 式 ~ (B.4) 式と (1.61) 式を代入し (1.47) 式と (1.72) 式を用いる事で以下の式を導出する.

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{4\pi\lambda} \nabla' \times (\sqrt{2H_c} \mathbf{B}') &= \frac{\hbar e^*}{i2m^*} \left(\frac{\alpha}{2\beta} \right) \left\{ \psi'^* \left(\frac{1}{\lambda} \nabla' \psi' \right) - \left(\frac{1}{\lambda} \nabla' \psi' \right) \psi' \right\} \\ &\quad - \frac{e^*}{m^* c_0} \sqrt{2H_c} \lambda \mathbf{A}' \frac{\alpha}{2\beta} |\psi'|^2 \\ &= \frac{\xi^2 H_c^2}{\lambda} \frac{2e^*}{8\pi \hbar} \left\{ \psi'^* \left(\frac{1}{i} \nabla' \psi' \right) - \left(\frac{1}{i} \nabla' \psi'^* \right) \psi' - 2\kappa \mathbf{A}' \psi'^* \psi' \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

(B.11) 式を $\nabla' \times \mathbf{B}'$ について解く

$$\begin{aligned} & \nabla' \times \mathbf{B}'(\mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{2} \left[\psi'^*(\mathbf{r}') \left\{ \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{A}'(\mathbf{r}') \right) \psi'(\mathbf{r}') \right\} - \left\{ \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' + \mathbf{A}'(\mathbf{r}') \right) \psi'^*(\mathbf{r}') \right\} \psi'(\mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

(B.10) 式と (B.12) 式より無次元化された GL 方程式を導出した. これらの方程式が物質固有の量として κ のみしか含まない事がわかる.

付録 C

本論文で用いた記号

A : ベクトルポテンシャル

A' : ベクトルポテンシャルの無次元量

a : 格子定数

a_l : ピンニングセンターの直径 B : 磁束密度

B' : 磁束密度の無次元量

B_{c2} : 上部臨界磁場における磁束密度

B_{irr} : 不可逆磁場における磁束密度

B_{max} : ピン力密度の磁場依存性においてピン力密度の最大値における磁束密度

B_{obs} : x 線回折プロットにおいて観測されるピーク線幅の広がり

B_{re} : x 線回折においてサンプル由来のピーク線幅の広がり

B_1 : 結晶子サイズによる線幅の広がり

B_2 : 格子の不均一歪に起因する回折線幅の広がり

b : ピン力密度のスケーリング則において B_{max} で規格化された量

b_{off} : Williamson-Hall の方法において装置由来のピーク線幅の広がり

c : 格子定数

c_0 : 光速度

c_V^N : 常伝導状態における比熱

c_V^S : 超伝導状態における比熱

D : Bean モデルにおいて無限に長い超伝導円柱の直径

d : 格子面の周期

d_{hkl} : 結晶の hkl 面の間隔

E : 電界

e : 電子の電荷

e^* : 超伝導電子の電荷

e_c : 凝縮エネルギー

F : 静電気力

$F(hkl)$: 結晶構造因子

F_m : 磁気力

F_P : ピン力密度

F_S : 全自由エネルギー

f_i : 要素的ピン力

f_j : 単位格子中の X 線散乱能

f^N : 常伝導状態における Helmholtz 自由エネルギー

f^S : 超伝導状態における Helmholtz 自由エネルギー

f'^N : 常伝導状態における Helmholtz 自由エネルギーの無次元量

f'^S : 超伝導状態における Helmholtz 自由エネルギーの無次元量

g^N : 常伝導状態における Gibbs 自由エネルギー

g^S : 超伝導状態における Gibbs 自由エネルギー

H : 外部磁場

H_c : 臨界磁場

H_{c1} : 下部臨界磁場

H_{c2} : 上部臨界磁場

H_{irr} : 不可逆磁場

h : プランク定数

I : 電流

$I(hkl)$: 結晶構造因子の積分強度

I_c : 臨界電流

J : 電流密度

J_c : 臨界電流密度

J_{c1} : 拡張 Bean モデルにおける長辺方向の臨界電流

J_{c2} : 拡張 Bean モデルにおける短辺方向の臨界電流

j_N : 常伝導流成分

j_S : 超伝導流成分

K : シェラー定数

L : コイルにインダクタンス

L_s : 超伝導テープの長さ

l : 平均自由行程

M : 磁化

- M_{down} : 十分に磁場を印加したのち、ゼロ磁場に戻した時の磁化
- M_{mol} : 単位モルあたりの磁化
- M_{up} : M_{down} と逆向きに十分に磁場を印加した後、ゼロ磁場に戻した時の磁化
- m : 電子の質量
- m^* : 超伝導電子の質量
- n : 整数
- n_S : 超伝導電子の数密度
- N_P : ピン止め中心の密度
- Q : 電荷
- Q_m : 磁荷
- R : 抵抗値
- r : 原点からの位置
- r' : 原点からの位置が無次元化された量
- S_v : ローレンツ力の方向にかかる単位体積当たりのピンニングセンターの面積
- s : 尺度因子
- s^N : 常伝導状態のエントロピー
- s^S : 超伝導状態のエントロピー
- T : 温度
- T_c : 超伝導転移温度
- t : 時間
- t_s : シェラーの式における結晶の厚さ
- V : 電圧
- V_f : 超伝導の体積分率
- v_S : 超伝導電子の平均速度
- V_0 : 熱起電力
- V_+ : 電流を正の方向に流した時の電位差
- V_- : 電流を負の方向に流した時の電位差
- α : Landau モデルにおいて、Helmholtz の自由エネルギー密度を展開した時に得られる秩序パラメータの 2 乗の係数
- α_0 : α から温度の依存性を取り除いた時の係数
- β : Landau モデルにおいて、Helmholtz の自由エネルギー密度を展開した時に得られる秩序パラメータの 4 乗の係数
- γ : ピン力密度のスケーリング則における b の指数係数
- δ : ピン力密度のスケーリング則における $(1 - b)$ の指数係数
- Δ_{cV} : 超伝導状態と常伝導状態の比熱の差

ΔM : Beam モデルに伴う $M_{down} - M_{down}$ の値

ϵ_0 : 真空の誘電率

η : 格子面間隔のズレの相対値

θ : ブラッグ角

θ_1 : ブラッグ角に対してわずかに大きい角

θ_2 : ブラッグ角に対してわずかに小さい角

κ : GL パラメータ

λ : Pippard 方程式を用いて不純物濃度を考慮した時の磁場侵入長

λ_L : London の磁場侵入長

μ_0 : 真空の透磁率

ξ : Pippard 方程式を用いて不純物濃度を考慮した時のコヒーレンス長さ

ξ_0 : コヒーレンス長さ

ρ : 電気抵抗率

ρ_r : 相対距離

σ : 電気伝導率

σ_{NS} : 表面エネルギー

Φ : 全磁束

Φ_0 : 磁束量子

Ψ : オーダーパラメータ

Ψ_0 : 平衡状態におけるオーダーパラメータ

ϕ_0 : スカラーポテンシャル

ϕ : オーダーパラメータの位相

ψ' : 無次元化されたオーダーパラメータ

χ : 磁化率

χ_{mol} : 単位モルあたりの磁化率

謝辞

指導教員であり本論文の主査でもある的場正憲教授には修士1年次から大変お世話になり、研究面と生活面の両面に渡って多くの御助言と御協力を頂きました。また、研究面に関しては私の提案に対して、いつも前向きに検討していただき、自主的に研究する面白さを学ばしていただきました。

副査をしていただいた椎木一夫教授、太田英二教授には本論文の様々な間違いを指摘していただき、適切な修正提案をいただきました。同じく副査の神原陽一専任講師には、本論文の根幹である鉄系超伝導体に関する知識、実験に対する態度、人生の大変さを御教授いただきました。

物質・材料研究機構ナノフロンティア材料グループリーダーの高野義彦博士には、本論文の副査していただいただけでなく、研究者として必要な発想や着眼点を学ばしていただきました。物質・材料研究機構強磁場ステーション長の熊倉浩明博士には超伝導線材の作製設備を提供していただき、本論文で得られた結果を導くにあたって大きな助けとなりました。

学部4年次に指導教員としてお世話になった辻和彦教授ならびに千葉文野助教には、SPring-8やKEKでもご指導をいただき、貴重な経験を得る事ができました。辻和彦教授からは、研究者としての姿勢を学ぶ事ができたと思っています。ありがとうございました。

博士課程1年次に一年間研修生としてお世話になった理化学研究所の川崎雅司教授から頂いた言葉は、研究を行う上で、現在でも大変な励みになっています。また、同じく理化学研究所でお世話になった高橋圭博士には、様々な実験技術的のノウハウを御教授していただき、理化学研究所で学んだ事を自分の筋肉として昇華する事ができました。

的場研究室に所属したこの5年間で出会った先輩や後輩とは、学生生活を共に過ごす仲間として、とても充実した時間を過ごす事が出来ました。ありがとうございます。

最後に、長い学生生活を支えてくださり、精神的な支えにもなってくださった家族に心から感謝します。