

【国外研修報告】

# Hg系超伝導体の交流帯磁率

阿久根忠博\*・坂本進洋\*・松本泰國\*\*・K. Lüders†・H.R. Khan†・  
U. Ruppert††

## AC Susceptibility of Hg-based Superconductors

Tadahiro AKUNE\*, Nobuyoshi SAKAMOTO\*, Yasukuni MATSUMOTO\*\*, K. LÜDERS†,  
H.R. KHAN† and U. RUPPERT††

**Abstract-** Compounds of  $\text{Ag}_{0.1}(\text{HgBa}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta})_{0.9}$  (Ag-01) and  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Re}_{0.18}\text{O}_x$  (Hg-Re0.18) were fabricated by direct synthesis from the oxide powders and by high vacuum sealing and sintering method using a precursor, respectively. For Hg-Re0.18 sample, grain alignment was formed magnetically under external magnetic field of 10 T. AC susceptibilities and DC magnetizations were measured using a SQUID magnetometer and a PPMS susceptometer at temperature range 5 – 150 K under magnetic fields up to 14 T. The critical temperatures are 131 and 130 K for Ag-01 and Hg-Re0.18, respectively, determined by the temperature dependence of DC magnetizations. Irreversibility fields  $B_{\text{irr}}$  were estimated from the imaginary parts of AC susceptibilities. The double peak structure of Hg-Re0.18 sample in the imaginary parts is confirmed to suggest different depinning mechanisms. Hg-Re0.18 sample exhibits larger  $B_{\text{irr}}$  values, in particular at high temperatures, compared with Ag-01 sample.  $B_{\text{irr}}$  is determined by several factors, of which Re doping is favorable in enhancing the flux pinning properties. The temperature dependence of irreversibility fields is also explained well by the flux creep theory.

**Keywords :** Hg-based oxide superconductor, AC susceptibility

### 1. はじめに

交流磁界応答を用いた磁氣的測定は高温超伝導体や実用超伝導 NbTi 極細多芯線における超伝導特性の研究に広く使用されている<sup>1)</sup>。交流帯磁率の測定から超伝導臨界温度  $T_c$ 、超伝導臨界電流密度  $J_c$ 、損失、超伝導粒間や粒内特性等の多くの有用な情報が得られる。

Hg系超伝導体は高い超伝導臨界温度を持ち、異方向性が比較的小さいことが知られている。そのなかでも Hg-1223 組成は最も高い臨界温度 135 K を示す。しかし、試料の作製過程において蒸気圧の高い HgO を使用するために作製が困難であるとされてい

る。さらに、化学的・構造的に不安定であり、ピンニング力が弱く、超伝導体積分率が低いという問題がある。この問題を解決するために Ag、Re、Pb 等の元素を混合あるいは添加して超伝導特性の向上が図られている。Ag を混合することによって超伝導相の純化が促進され、ピンニング力が増大する<sup>2)</sup>、また Re を添加することにより  $\text{CuO}_2$  面間の結合が強化され、さらに  $\text{ReO}_3$  粒子が有効なピン止め作用を有するといわれている<sup>3-5)</sup>。

本研究では、Hg系酸化物超伝導体の中で最も高い  $T_c$  を持つ  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223) 組成に Ag を混合した試料と、Re を添加して作製した粉末試料を磁界によって配向させた配向試料を用いた。これ

\* 電気工学科

\*\* 福岡大学工学部電気工学科

† Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee14, D-14195 Berlin, Germany

† Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Katharinenstr.17, D-73525 Schwäbisch Gmünd, Germany

†† Tieftemperaturlabor, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

らの試料の直流磁化及び交流磁化を SQUID MPMS2 (Quantum Design 社製) と PPMS (同社製) を用いて測定した。

## 2. 試料作製

本研究で用いた試料の 1 つは、Hg 系超伝導体の中で最も高い臨界温度を示す  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Hg-1223) 組成に Re を添加した  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Re}_{0.18}\text{O}_x$  (試料 Hg-Re0.18) で、真空封入法によって作製された。試料の作製方法は Re を添加した前駆体を 900 °C で 12 時間仮焼きを行い、一度粉碎混合する。これをもう一度 920 °C で 12 時間本焼きを行う。この混合粉に HgO を化学量論的組成より多めに混合した後、プレスして高真空 ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) の石英管内に封入する。これを 820 °C で 20 時間熱処理した

後、室温へクエンチする。最後に粉碎した試料粉に 10 T の磁界を印加した状態でスタイヤストで固めて試料とした<sup>6)</sup>。試料粉の重量は 33.3 mg である。磁化測定時に試料の  $c$  軸に平行及び垂直に磁界を印加した場合を、それぞれ  $B//c$ 、 $B//ab$  としている。X 線回折による反射強度から見積もった超伝導体積分率は約 92 % で、SEM 観察による粒径は 10  $\mu\text{m}$  である。もう 1 つの Ag 混合試料の組成は、 $\text{Ag}_{0.1}(\text{HgBa}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta})_{0.9}$  (試料 Ag-01) で、結晶構造が Hg-1223 と同じ焼結体試料であり、結晶粒が集積した多結晶である。試料の形状は円柱状で、直径が 3.7 mm、高さ 7.4 mm、重量 291 mg である。化学量論的組成から算出した体積  $V_{\text{mass}}$ 、マイスナー磁化の印加磁界依存性から評価した体積  $V_{\text{Meiss}}$ 、試料の超伝導体積分率 ( $= V_{\text{Meiss}}/V_{\text{mass}}$ ) を Table 1 に示す。

Table 1. Sample specifications.

Sample	Composition	$V_{\text{Meiss}}(\text{mm}^3)$	$V_{\text{mass}}(\text{mm}^3)$	$V_{\text{Meiss}}/V_{\text{mass}}$
Ag-01	$\text{Ag}_{0.1}(\text{HgBa}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta})_{0.9}$	34.0	45.95	0.74
Hg-Re0.18	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Re}_{0.18}\text{O}_{8+\delta}$	—	5.11	—

## 3. 測定結果と検討

### 3.1 臨界温度

Ag 混合試料と Re 添加試料に外部磁界をそれぞれ  $B = 1, 0.5$  mT 印加して磁化の温度依存性を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。臨界温度は磁化がゼロになる温度から見積もられ、Ag 混合試料 Ag-01 と Re 添加試料 Hg-Re0.18 でそれぞれ 131、130 K でほぼ同じ値である。すべての曲線は鋭い超伝導転移を示す。Re 添加試料における zfc (zero field cooling) での磁化と fc (field cooling) での磁化の差は Ag 混合試料におけるそれより小さい。特に  $B//ab$  の場合は、ほぼ同様の値を示していることがわかる。これは理想的な超伝導体に近い特性である。

### 3.2 磁化特性

Ag 混合試料と Re 添加試料の  $T = 20$  K における磁化曲線を Fig. 2 に示す。Ag 混合試料の磁化曲線の方が Re 添加試料のそれより大きい。この原因として Re 添加試料では試料粉すべてを超伝導体と見なしており、体積を高めに見積もっていることが考えられる。また磁界軸に対する非対称はより小

さい。これは粉末試料である Re 添加試料の方が表面に流れる遮蔽電流の効果が大きいためと考えられる<sup>3)</sup>。また、Re 添加試料の磁化曲線では、 $B//c$  の

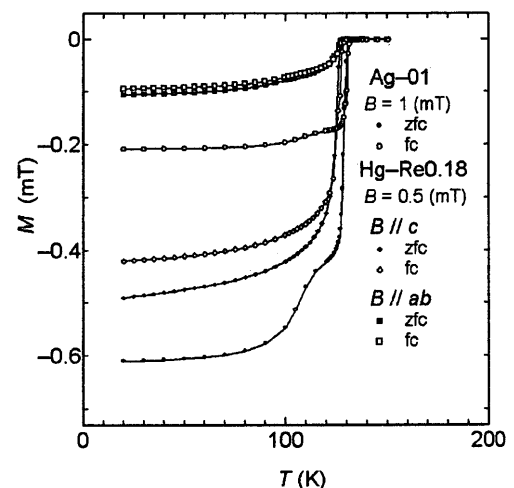


Fig. 1 Temperature dependence of magnetization for Ag-01 and Hg-Re0.18 sample at external magnetic field of 1 and 0.5 mT, respectively.

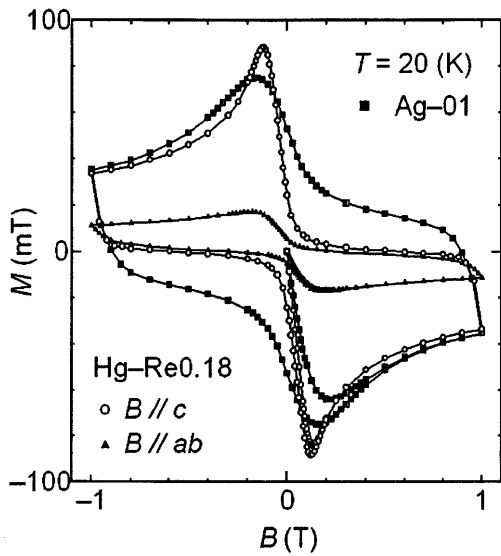


Fig. 2 Magnetization curves for grain-aligned and non-aligned Hg-Re0.15 sample at 77 K as a function of magnetic field.

磁化幅が  $B//ab$  に比べ 3.5 倍程度大きくなっていることがわかる。これは超伝導電流が  $c$  軸方向より  $ab$  面内を流れやすいという異方性があるためである。

### 3.3 交流帯磁率

交流帯磁率の実部は超伝導体の反磁性と磁束ピンニングの影響を、交流帯磁率の虚部  $\chi''$  は低周波数において、ピンニング損失による影響を反映している。交流磁界の振幅  $b_0$  を 0.5 mT、周波数  $f$  を 100 Hz、直流印加磁界  $B$  を 0.2~1.0 T としたときの Ag 混合試料の交流帯磁率の実部  $\chi'$  と虚部  $\chi''$  を Fig. 3(a) に、直流印加磁界が高いとき ( $B = 2\sim 14$  T) のそれらを Fig. 3(b) に示す。直流印加磁界の増加と共に  $T_c$  が小さくなり、交流帯磁率の  $\chi'$ 、 $\chi''$  曲線は低温側にシフトしている。高磁界でのシフトが著しい。また、Bean モデルでは、 $\chi''_m$  の最大値は  $3/4\pi$  と予想されているが、実験結果ではそれには達していない。これは、磁束線の可逆運動によるものと考えられる。Re 添加試料における同様の図を Fig. 4、5 に示す。Fig. 4 が  $B//c$ 、Fig. 5 が  $B//ab$  の場合である。 $B//c$  での  $\chi'$  の値は  $B//ab$  の約 7 倍、 $\chi''$  は 1 桁以上も大きく、 $\text{CuO}_2$  超伝導層に平行に電流が誘導されるためと考えられる。 $B//c$  では  $\chi'$  曲線の低温側へのシフト量が Ag-01 試料や  $B//ab$  の場合より大きい。これは  $c$  軸方向の上部臨界磁界  $B_{c2}$  が小さいためと考えられる。また、印加磁界が小さいとき、 $\chi'' - T$  曲線に 2 つのピークがみられる。印加磁界が増加するにしたがって、高温側の第 1 ピークが徐々

に小さくなり、6 T になるとついに消失し低温側にあった第 2 ピークのみとなる。このことは Fig. 4、5 に共通していえることであり、Fig. 3 の Ag-01 焼結体試料の場合とは異なる。Fabrega 等は第 1 ピークは表面ピンニングによる寄与、第 2 ピークはバルクピンニングによる寄与を示していると報告している<sup>7)</sup>。焼結体試料の場合、表面ピンニングの影響は小さく、それによるピークは現れていないと考えられる。一方、粒径が  $2 \mu\text{m}$  の Hg-Re0.15 試料では高温側の第 1 ピークの方が第 2 ピークより大きい<sup>8)</sup>。これは粒径が Hg-Re0.18 試料の  $1/5$  と小さく、表面ピンニングの影響が大きくなるためと考えられる。

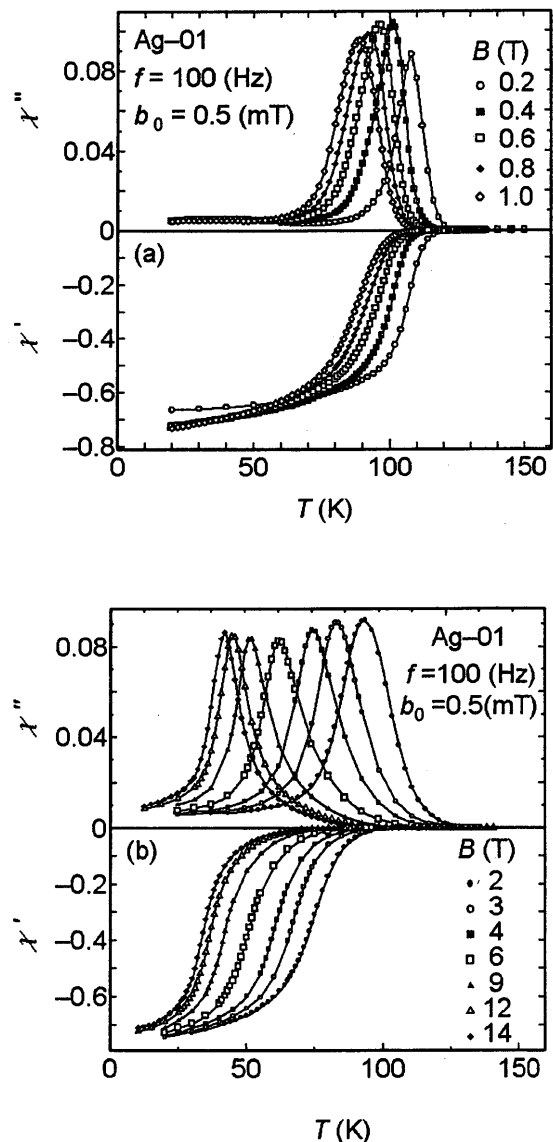


Fig. 3 Temperature dependence of AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  of Ag-01 sample at (a) low fields and (b) high fields.

### 3.4 不可逆磁界

第2種超伝導体の磁気相図において磁化が不可逆性を示す領域 ( $J_c \neq 0$ ) と、可逆性を示す領域 ( $J_c = 0$ ) が存在する。この領域の境界を不可逆曲線 (irreversibility line) と呼び、不可逆性が失われる温度あるいは磁界をそれぞれ不可逆温度  $T_{irr}$  (irreversibility temperature) および不可逆磁界  $B_{irr}$  (irreversibility field) と呼ぶ。これは、それより高温あるいは高磁界では磁束線がピンニングされない限界を示すものである。実

験的には磁化曲線において増磁曲線と減磁曲線が一致する磁界、あるいは臨界電流密度  $J_c$  が  $10^7$  A/m<sup>2</sup> に低下したときの磁界として  $B_{irr}$ 、または抵抗  $R$ -温度  $T$  曲線において  $R = 0$  オンセットとなる温度、さらには磁界中の  $\chi''$ - $T$  曲線におけるピーク温度として  $T_{irr}$  を定める方法がある。ここでは、 $\chi''$  が最大となる温度を  $T_{irr}$ 、そのときの磁界を  $B_{irr}$  と定義する。Ag-01 と Hg-Re0.18 試料の不可逆磁界の温度依存性を Fig. 6 に示す。横軸の温度は  $T_c$  で規格化している。Hg-Re0.18 試料では  $B_{irr}$  は  $B//ab$  における値の

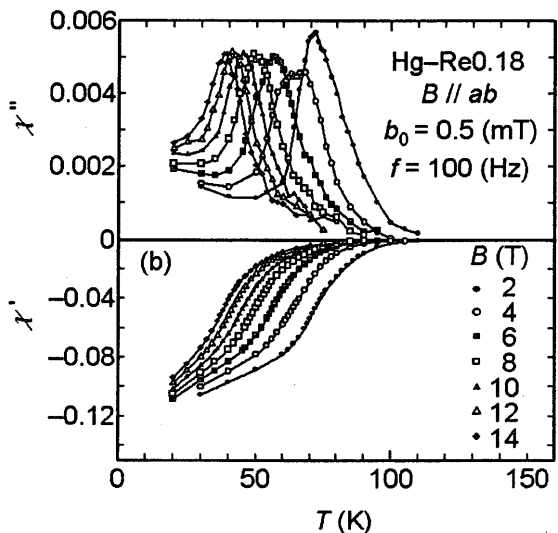
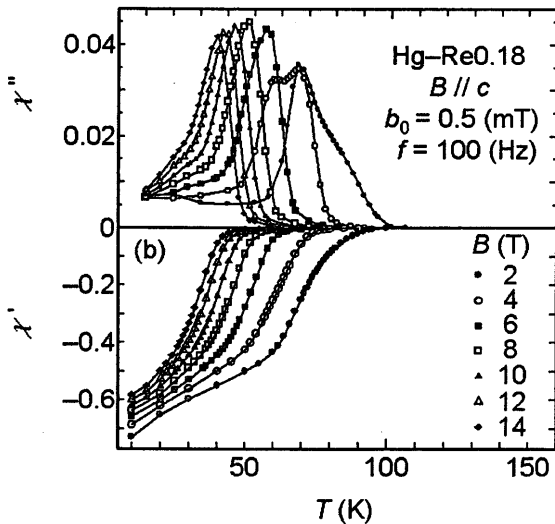
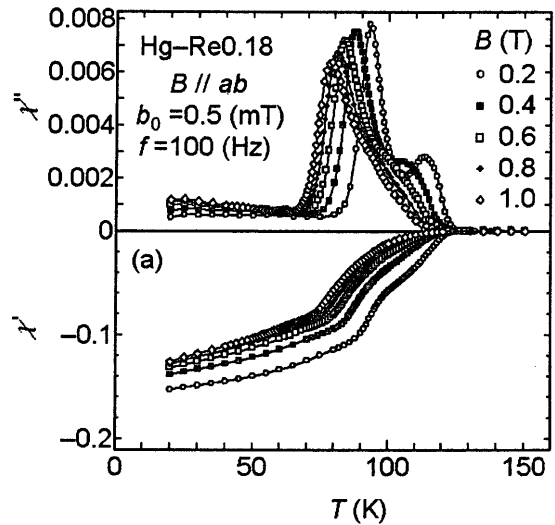
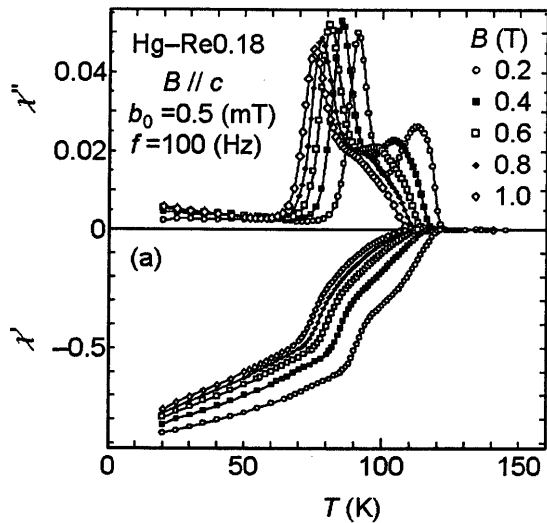


Fig. 4 Temperature dependence of AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  of Hg-Re0.18 sample for field direction of  $B//c$  at (a) low fields and (b) high fields.

Fig. 5 Temperature dependence of AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  of Hg-Re0.18 sample for field direction of  $B//ab$  at (a) low fields and (b) high fields.

方が  $B//c$  でのそれより大きい。これは、磁界が  $\text{CuO}_2$  面 (超伝導面) に平行な場合には、磁束線が  $\text{CuO}_2$  面間の磁束ピンニング効果を有効に高めることを意味している。また、Hg-Re0.18 試料の方が Ag-01 試料より大きい。このことから  $B_{\text{irr}}$  の向上を図るには Re 添加は Ag 混合より有効であるといえる。

不可逆磁界の温度依存性は磁束クリープ理論<sup>9)</sup>によると次式で表すことができる。

$$B_{\text{irr}}^{(3-2\gamma)/2} = \left(\frac{K}{T}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{m-\gamma} \left(1 - \frac{B_{\text{irr}}}{B_{c2}}\right)^\delta$$

ここで  $m$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  はピンニングメカニズムに依存するパラメータであり、また  $K$  はほぼ一定な値で次式で表される。

$$K = \frac{0.835g^2 [AB_{c2}^{m-\gamma}(0)]^{1/2}}{\zeta^{3/2} \ln(Ba_f \nu / E_c)}$$

$B_{\text{irr}}$  が  $B_{c2}$  に比べて十分小さいとき  $B_{\text{irr}}$  は次式のように表される。

$$B_{\text{irr}} = \left(\frac{K}{T}\right)^{4/(3-2\gamma)} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{2(m-\gamma)/(3-2\gamma)} \quad (1)$$

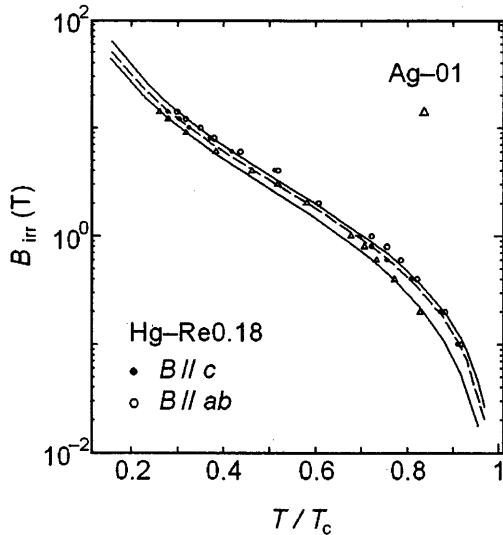


Fig. 6 Irreversibility field  $B_{\text{irr}}$  for field direction of  $B//c$  and  $B//ab$  in Hg-Re0.18 sample and Ag-01 as a function of reduced temperature  $T/T_c$ . The solid curves represent the fits of Eq. (1) to the data points. The fit parameters are given in Table 2.

磁束クリープ理論を用いて計算した結果を Fig. 6 に実線で示す。実測値と実線がほぼ一致していることから、 $B_{\text{irr}}$  の温度依存性は磁束クリープ理論によって説明できる。フィッティングに用いたパラメータを Table 2 に示す。Ag-01 焼結体試料では  $m$  が大きく  $\gamma$  が小さいことから、温度依存性が大きいといえる。また、Hg-Re0.18 試料の  $B_{\text{irr}}$  は無添加の Hg-1223 試料のそれよりも大きい<sup>10)</sup>。以上のことから Re を添加することによって Hg 系超伝導体の磁気的特性が改善されることが明らかになった。

Table 2. Fit parameters.

Sample	$K$	$m$	$\gamma$
Ag-01	143.00	2.30	0.47
Hg-Re0.18 ( $B//c$ )	145.00	2.00	0.50
Hg-Re0.18 ( $B//ab$ )	149.00	1.91	0.59

#### 4. まとめ

Ag を Hg-1223 に混合した焼結体試料と Re を添加し、磁界を印加して配向させた粉末試料 ( $B//c$ 、 $B//ab$ ) の磁化、交流帯磁率特性を評価し次のような結果を得た。

- (1) 磁化の温度依存性から、臨界温度  $T_c$  は Ag を混合した試料と Re を添加した試料でそれぞれ 131、130 K である。
- (2) 磁化曲線は両試料共非対称であり、Re 添加試料では  $B//c$  の磁化幅が  $B//ab$  に比べ 3.5 倍程度大きい値を示した。
- (3) Re を添加した粉末試料の  $\chi'' - T$  曲線には 2 つのピークが現れた。高温側のピークは表面ピンニングによる、低温側のピークはバルクピンニングによる寄与を示していると考えられる。
- (4) 不可逆磁界  $B_{\text{irr}}$  の温度依存性は磁束クリープ理論を用いて計算した結果とほぼ一致することから、磁束クリープ理論によって説明できる。
- (5) Re を添加した Hg-Re0.18 試料の不可逆磁界は Ag を混合した Ag-01 試料のそれより大きく、不可逆磁界の向上には Re 添加は Ag 混合より有効であるといえる。

## 謝辞

筆者 (T.A) は本学の国外研修制度により平成 16 年 4 月 1 日から同年 9 月 30 日までベルリン自由大学低温センターで研修を行った。研究を遂行するにあたり低温センターの H. Denner 博士、Z. Szücs 博士、I. Arend さん、秘書の M. Anger さん外センターのスタッフの方々にはいろいろと便宜を図って頂いた。これらの方々には心よりお礼を申し上げます。最後にこのような研修の機会を与えてくださった宇田川宣人前学長はじめ関係各位に心より感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Couach and A.F. Khoder : "Ac Susceptibility Responses of Superconductors : Cryogenic Aspects, Investigation of Inhomogeneous Systems and of the Equilibrium Mixed State," in *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, R.A. Hein, T.L. Francavilla and D.H. Liebenberg, Eds., New York: Plenum Press, 1991, pp.25-48.
- 2) T.E. Jones, J.W. Schindler, R.D. Boss, P.M. Thibado, W.C. McGinnis : *Phys. Rev.* **41** (1990) 7197.
- 3) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, O. Chmaissem and J.D. Jorgensen : *Advances in Superconductivity VIII* (1995) 279.
- 4) H. Yamasaki, Y. Nakagawa, Y. Mawatari, B. Cao : *Physica C* **274** (1997) 213.
- 5) N. Sakamoto, S. Noguchi, T. Akune, Y. Matsumoto : *Physica C* **372-376** (2002) 1876.
- 6) T. Akune, S. Noguchi, K. Mawatari, N. Sakamoto, Y. Matsumoto : *Physica C* **357-360** (2001) 240.
- 7) L. Fabrega, A. Sin, A. Calleja, J. Fontcuberta : *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9793.
- 8) 山田修也, 阿久根忠博, 坂本進洋, 松本泰國 : 九州産業大学工学部研究報告 第 39 号 (2002) 41.
- 9) 松下照男 : "磁束ピンニングと電磁現象" (産業図書, 東京, 1994).
- 10) N. Yamada, T. Akune, N. Sakamoto, Y. Matsumoto : *Physica C* **425-429** (2004) 425.