

## 【論文】

## Ag 添加 Hg1223 超伝導体の結晶粒界特性

久保 光央<sup>1</sup>・福田 有史<sup>1</sup>・阿久根 忠博<sup>2</sup>・  
坂本 進洋<sup>2</sup>・K. Lüders<sup>3</sup>・H.R. Khan<sup>4</sup>

## Grain boundary characteristics of Ag added Hg-1223 superconductor

Mitsuo KUBO<sup>1</sup>, Yushi FUKUDA<sup>1</sup>, Tadahiro AKUNE<sup>2</sup>,  
Nobuyoshi SAKAMOTO<sup>2</sup>, K. LÜDERS<sup>3</sup>, H.R. KHAN<sup>4</sup>

**Abstract:** High- $T_c$  ceramics tends to lower its quality by the aging effect. The main cause of the degradation is considered to originate in the link region among the superconducting grains. The preservation and recovery of superconductivity by reinforcement of the grain boundary is an important issue for high- $T_c$  application. A quantitative analysis of the contribution due to the grain and link is necessary and the grained model is proposed, where the superconducting phases are immersed in the matrix link superconductor. Difference of the superconducting characteristics of the grain, the link and grain content factor give a variety of deformation on the AC susceptibility curves. Comparing the observed data with the numerically computed model allows more clear insight between the grain and intergrain structure.

**Keywords:** Grained model, AC susceptibility, Pinning penetration field

## 1. はじめに

酸化物超伝導体は、原料粉末の混合・焼成によって容易に作製でき、液体窒素で超伝導現象を実現できる。金属系の超伝導体とは異なり、結晶構造は複雑で異方性が強い。また、結晶粒と粒界結合による多結晶体である。すなわち、優れた超伝導特性を持つ結晶粒が、弱い超伝導リンクで結合した構造となることが多い。粒界の無い単結晶に近い材料合成が出来れば良く、現在、Y系で単結晶薄膜に近い構造を持つ導体 (Coated Conductor) の作製研究が進行中である<sup>1)</sup>。

結晶粒とそのリンクは酸化物超伝導体では避けることの出来ない。酸化物超伝導体には Fig. 1 に示すように結晶粒とその粒界、即ちグレインとリンク領域がある。焼成した高臨界温度超伝導体は2つのタイプの特性を示す。

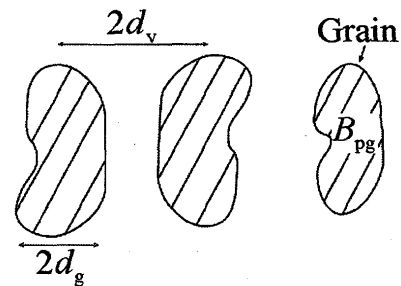


Fig. 1: Texture of grains and interconnecting links.  $B_{pg}$  is the pinning penetration field of grain with the diameter of  $2d_g$ . The distance between grains is  $2d_v$ .

1つは超伝導グレイン固有の特性で、もう1つは各グレイン間の結合特性である。このような物質において、結合成分は超伝導電流をサポートし、それ自体の臨界温度  $T_{cl}$  や臨界電流密度  $J_{cl}$ 、磁界侵入長  $B_{pl}$  を持っている。この弱超伝導体の結合領域の物性はまだ明確になっていないが、粒界での非化学量論的組成、グレイン間のマイクロブリッジが常伝導析出物や近接効果結合を引き起こす結果と考えられる。

リンク領域は弱い超伝導体であり、磁界はグレイン

<sup>1</sup>工学研究科電気工学専攻

<sup>2</sup>電気工学科

<sup>3</sup>Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

<sup>4</sup>Institut von Ionenstrahl und Vakuum Technologie, 73728 Esslingen, Germany

領域と比較して自由に入出入りする。そのとき、グレインの表面磁界は結合超伝導母材によって決定される。大きい中心到達磁界  $B_{pg}$  をもつ固有の超伝導体が小さい中心到達磁界  $B_{pl}$  を持つ弱い超伝導母材の中に埋め込まれていると考えられる。

このような多相試料の磁界分布と磁化をビーンモデル<sup>2)</sup>によって計算する。磁化のフーリエ積分の数値計算から、交流帯磁率の実部  $\chi'$  と虚部  $\chi''$  が得られる。Ag 添加と Pb 置換の Hg-1223 試料における測定結果と比較しリンク特性を検討する。

## 2. グレインモデル

弱超伝導の母材の中に強い超伝導粒が分布する構造を想定し、ピン止め特性の異なる超伝導領域が混在したシステムにおける磁束分布、磁化、交流帯磁率について検討を進める。

Fig. 2 に示すように磁束はリンク領域を通過し、滑らかな分布を与え、その中に中心到達磁界の大きい急傾斜の粒内磁束形状が分布することになる。試料中心

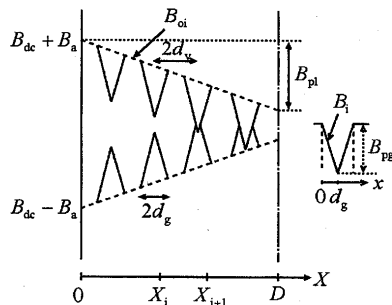


Fig. 2: Field distribution  $B_{og}$  outside the grain and distribution  $B_{ig}$  inside the grain. Pinning penetration fields are  $B_{pl}$  and  $B_{pg}$  for matrix and grain, respectively.

到達磁界  $B_{pl}$  をもつ母材超伝導体は Fig. 2 に示すようにグレイン中心到達磁界  $B_{pg}$  のグレイン表面における磁界を決定する。グレイン位置  $X_g$  でグレインの外側の磁界分布  $B_{og}$  はビーンモデルを用いると

$$B_{og} = B_o - B_{pl} \left( \frac{X_g}{D} \right) \quad (1)$$

$i$  番目のグレイン (グレインサイズ  $d_{gi}$ ) の内側での磁界分布  $B_{ig}$  は

$$B_{ig} = B_{og} - B_{pg} \left( \frac{x}{d_{gi}} \right) \quad (2)$$

となる。このとき、 $D$  は超伝導体の半分の厚さで、 $x$  はグレイン表面からのグレイン内の位置である。この時の平均磁束密度  $\langle B \rangle$  は

$$\langle B \rangle = B_o - \frac{B_{pl}}{2} + \sum_{i=0}^{n_g} \left( \frac{d_{gi}}{d_{vi}} \right) m_{gi} \quad (3)$$

となる。 $m_{gi}$  は  $i$  番目のグレインの磁化でグレインの磁化過程で決まる。一様なグレイン構造で一定のグレインサイズの場合

$$\langle B \rangle = B_o - \frac{B_{pl}}{2} + f_g m_g \quad (4)$$

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

$$M = \langle B \rangle - B_o \quad (5)$$

### 2.1 グレインモデルの交流帯磁率

交流帯磁率  $\chi'$  と  $\chi''$  は磁化のフーリエ積分から求められ、基本成分は次式となる<sup>3)</sup>。

$$\chi' = \frac{1}{\pi B_a} \int_{-\pi}^{\pi} M(\omega t) \cos \omega t d\omega t \quad (6)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\pi B_a} \int_{-\pi}^{\pi} M(\omega t) \sin \omega t d\omega t \quad (7)$$

式 (6) と (7) の数値積分によって、 $\chi'$  と  $\chi''$  は交流磁界  $B_a \cos \omega t$  の振幅  $B_a$  の関数として与えられる。

### 2.2 グレイン表面磁界

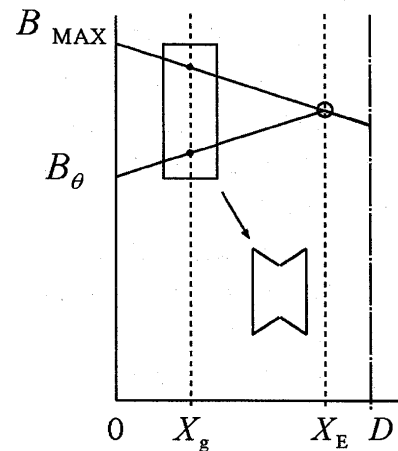


Fig. 3: Field distribution at grain surface in grained model. The grain at  $X_g > X_E$  has no change in surface field. Field distribution inside the grain is shown in the inset.

リンク領域の超伝導特性で決定されるグレイン表面磁界  $B_g$  は

$$B_g = B_{MAX} - B_{pl}(0) \frac{X_g}{D} \quad (8)$$

で与えられる。ただし、磁界は印加最大値  $B_{MAX}$  である。

磁界が  $B_\theta$  まで減少するとグレイン表面磁界は

$$B_{og} = B_\theta + B_{pl} \frac{X_g}{D} \quad (9)$$

となり、(1) 式から (2) 式の減少磁界にさらされる。

Fig. 3 で、 $X_g > X_E$  のグレインは表面磁界の変化はなく、磁束分布、磁化は一定である。以下、同様にしてグレイン表面磁界が決定される。

### 2.3 グレインの磁化

グレイン表面磁界の最大値を  $B_{max,g}$ 、最小値を  $B_{min,g}$ 、グレイン中心到達磁界を  $B_{pg}$  として、グレイン内の磁束分布と磁化を計算する。表面磁界が  $B_{og}$  の粒内の平均磁束密度  $\langle B_{og} \rangle$  の減磁過程を以下に示す。

大振幅 ( $\Delta B_{mm,g} (\equiv B_{max,g} - B_{min,g}) > 2B_{pg}$ ) の場合には、グレイン表面の交流磁界はグレイン中心にまで影響を及ぼす。このときの磁束の分布を Fig. 4 に示す。

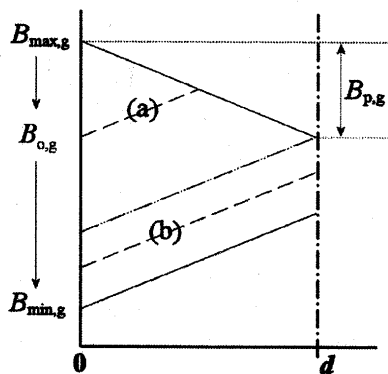


Fig. 4: Field distribution inside the grain in the case of decreasing field with (a) small and (b) large amplitude.

(a) 減磁 ( $\Delta B_{\downarrow,g} (\equiv B_{max,g} - B_{og}) < 2B_{pg}$ )

$$\langle B_{og} \rangle = B_{max,g} - \frac{B_{pg}}{2} - \frac{1}{B_{pg}} \left( \frac{B_{max,g} - B_{og}}{2} \right)^2 \quad (10)$$

(b) 減磁 ( $\Delta B_{\downarrow,g} > 2B_{pg}$ )

$$\langle B_{og} \rangle = B_{og} + \frac{B_{pg}}{2} \quad (11)$$

また、増磁過程についても同様に行う。

### 2.4 グレインモデルの磁化

2.2 節で述べたようにリンク領域の磁束分布でグレイン表面の磁化変動が規定され各々の場合に 2.3 節で与えられる。したがって、リンク領域の磁束分布にグレイン領域の磁束分布、即ち磁化を加えることで各磁化過程のグレインモデルの磁化が決定する。

最大磁界 ( $B_{MAX} = B_{dc} + B_a$ ) の場合平均磁束密度 ( $B_{MAX}$ ) はリンク領域とグレイン領域を分け、 $i$  番目のグレイン表面磁界を  $B_{\theta,i}$  とすれば

$$\langle B_{MAX} \rangle = \langle B(\text{link}) \rangle + \langle B(\text{grain}) \rangle \quad (12)$$

$$= B_{MAX,0} - \frac{B_{pl}(0)}{2} + \sum \frac{d_{g,i}}{D} \{ \langle B_{\theta,i} \rangle - B_{\theta,i} \} \quad (13)$$

(1) 減磁 ( $0 < \theta \leq \theta_e$ )

Fig. 5 に示すように、交点位置  $X_e$  が内部侵入して

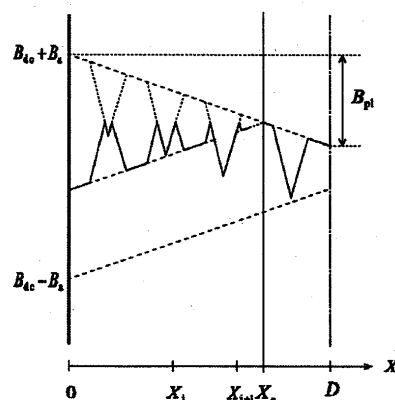


Fig. 5: Field distribution in the case of  $0 < \theta \leq \theta_e$  in grained model.

いく場合には、 $X \leq X_e$  のグレインは表面磁界が減少していき、 $X > X_e$  のグレインの表面磁界は一定である。

平均磁束密度  $\langle B_\theta \rangle$  は

$$\langle B_\theta \rangle = B_{MAX,0} - \frac{B_{pl}}{2} + \frac{1}{B_{pl}} \left( \frac{B_{MAX} - B_\theta}{2} \right)^2 + \sum_{g=0}^{n_g} m_g (B_{max,g}, B_{min,g}, B_{og}, \uparrow \downarrow) \quad (14)$$

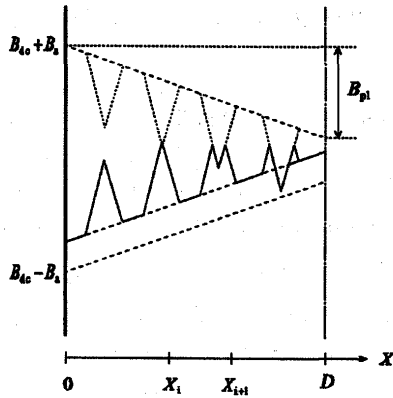


Fig. 6: Field distribution in the case of  $\theta_e < \theta \leq \pi$  in grained model.

$\Sigma$  項は  $X \leq X_e$  にある全てのグレインに対する磁化  $m_g$  の和であり、グレイン領域の大きさの加重平均となる。

また、 $\theta_e$  は

$$\cos \theta_e = 1 - 2B_{pl}(0)/B_a \quad (15)$$

である。

### (2) 減磁 ( $\theta_e < \theta \leq \pi$ )

Fig. 6 に示すように、 $B_{ac}$  がさらに減少し  $x_e = D$  の場合には

$$\langle B_\theta \rangle = B_\theta + \frac{B_{pl}(0)}{2} + \frac{f_g}{n_g} \sum_{g=0}^{n_g} M_g(B_{\max,g}, B_{\min,g}, B_{og}, \uparrow \downarrow) \quad (16)$$

大振幅で  $B_a > B_p$  の場合 ( $\Delta B_{mm}(= B_{MAX} - B_{MIN}) > 2B_{pl}(0)$ )

増磁においても同様に行う。

### 3. グレインモデルの交流帯磁率特性

以上のようにして求めた平均磁束  $\langle B_\theta \rangle$  から Visual Basic を用いて式 (6) と (7) の数値計算した帯磁率特性を Fig. 7 ~ Fig. 10 に示す。Fig. 7 の虚部  $\chi''$  と実部  $\chi'$  は  $B_{pl}(0)$  (0 K での  $B_p$ ) で規格化された交流磁界  $B_a$  の関数としてプロットされている。グレインの占有率  $f_g$  が増加すると、グレイン磁化に相当する新しいピークが現れ、低磁界で生じていたピークは減少し始める。 $\chi''$  のピークは低いリンク成分から高いグレイン成分へ滑らかにシフトする。

$\chi'$  と  $\chi''$  の温度依存性は中心到達磁界  $B_{pl}$  と  $B_{pg}$  の

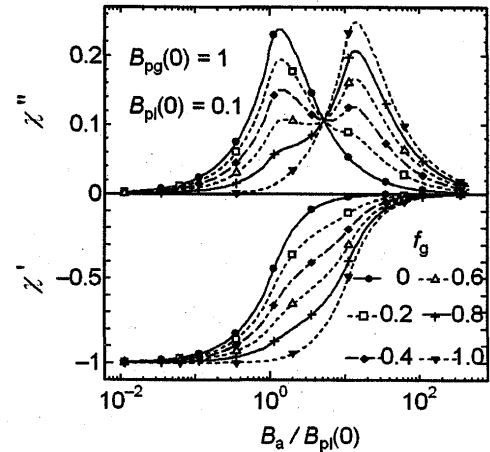


Fig. 7: Computed AC susceptibilities as a function of AC field  $B_a$  normalized by  $B_{pl}(0)$ . With decreasing the grain content  $f_g$ , high field peak with no link region ( $f_g = 1$ ) gradually shifts to low field peak with no grain ( $f_g = 0$ ).

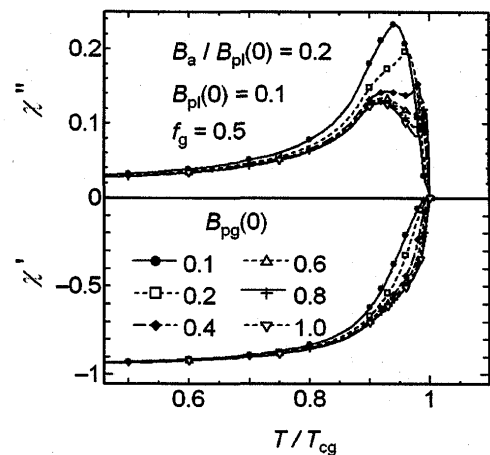


Fig. 8: AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  for several values of  $B_{pg}(0)$  of 0.1 ~ 1.0 as a function of temperature  $T$  reduced by the grain critical temperature  $T_{cg}$ , where  $B_a/B_{pl}(0) = 0.2$ ,  $B_{pl}(0) = 0.1$  and  $f_g = 0.5$ .

温度変化を導入して得られる。 $B_{pl}$  は次式のような放物線的な温度依存を持つとする。

$$B_{pl} = B_{pl}(0) \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T_{cl}} \right)^2 \right\} \quad (17)$$

計算された交流帯磁率を Fig. 8, 9 に示す。 $f_g = 0.5$  一定のときの  $B_{pg}$  の効果を Fig. 8 に示す。虚部のピークは  $B_{pg}$  の増加と共に減少し、新しいピークが現れる。このタイプのダブルピークは高温超伝導体においてよく観測されている<sup>4)</sup>。この時のパラメータは Fig. 8 と同じで  $B_a/B_{pl}(0) = 0.2$  である。 $f_g$  の増加に伴い  $\chi''$

のピークは減少し、次のピークはちょうど臨界温度  $T_c$  のところに生じる。これは高温でグレインの中心到達磁界  $B_{pg}$  よりかなり高い  $B_a$  に近づいていることを意味している。リンク領域の臨界温度  $T_{cl}$  がグレインの臨界温度  $T_{cg}$  よりも低いとき、Fig. 10 に示すようにリンクの  $\chi''$  ピークが温度の減少と共に低温側にシフトしている。 $\chi''$  曲線におけるダブルピーク構造はグレインとリンクの協力関係から生じている。

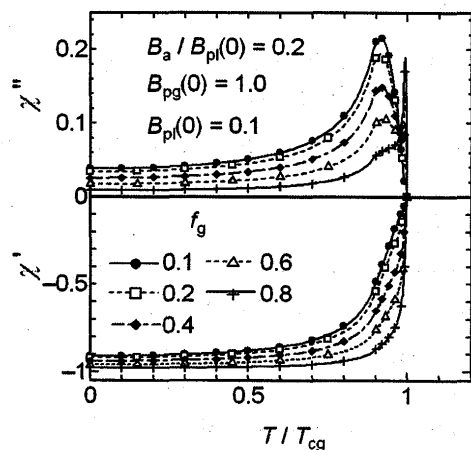


Fig. 9: AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  for several values of  $f_g$  of 0.1 ~ 0.8 as a function of temperature  $T$  reduced by the grain critical temperature  $T_{cg}$ , where  $B_{pg}(0) = 1.0$  and other parameters are the same in Fig. 8.

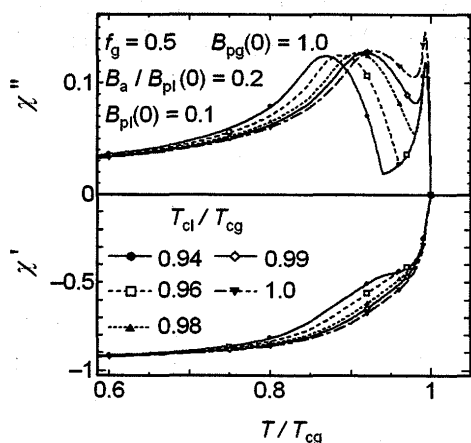


Fig. 10: AC susceptibilities  $\chi'$  and  $\chi''$  for several values of  $T_{cl}/T_{cg}$  of 0.94 ~ 1.0 as a function of temperature  $T$  reduced by the grain critical temperature  $T_{cg}$ , where  $B_{pg}(0) = 1.0$  and other parameters are the same in Fig. 8.

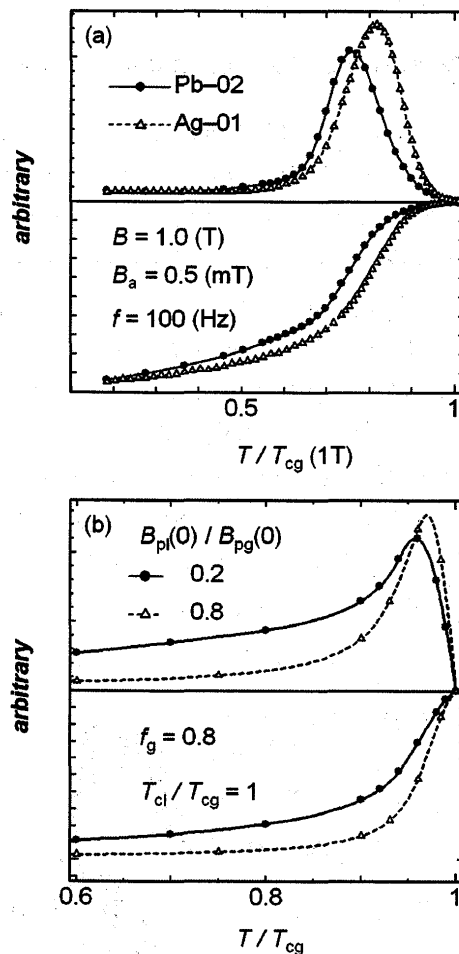


Fig. 11: (a) Temperature dependence of AC susceptibilities of Pb-02 and Ag-01 sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of  $T/T_{cg}$  for  $B_{pl}(0)/B_{pg}(0)$  of 0.2 and 0.8.

## 4. Hg-1223 超伝導体のグレイン特性

### 4.1 Ag 添加とリンク特性

Pb を添加した Pb-02<sup>5,6)</sup>、Ag を添加した Ag-01<sup>7)</sup>Hg-1223 試料の交流帯磁率の温度特性を Fig. 11(a) に示している。 $\chi'$  と  $\chi''$  の値はそれぞれ最低値が一致するように規格化した。Ag 添加による  $\chi'$  と  $\chi''$  曲線の高温部へのシフトは超伝導体の特性の改善を意味している。

グレインモデルによる計算結果を Fig. 11(b) に示す。パラメータは  $f_g = 0.8$ 、 $T_{cl}/T_{cg} = 1$ 、 $B_{pl}(0)/B_{pg}(0) = 0.2$  (Pb-02) と 0.8 (Ag-01) である。Ag 添加の場合、 $B_{pg}$  はほぼ一定だが、リンクの中心到達磁界  $B_{pl}$  が大きくなる。この傾向は異なる外部磁界でも同様であり、Ag の添加はリンクの超伝導特性を強

化していると考えられる。

#### 4.2 Re 添加 Hg-1223 超伝導体のダブルピーク

Re 添加により Hg-1223 超伝導体は、粒界が強化され、粒内のピン止め力も増加する<sup>8)</sup>。我々の試料でも同様の特性の向上が認められた<sup>9)</sup>。粒界即ちリンク領域の超伝導特性の向上は、交流帯磁率の虚部にダブルピークを生じさせることをグレインモデルで示した。

Fig. 12 (a) は Re-0.15c 試料において、交流振幅  $b_0 = 0.5$  mT、周波数  $f = 100$  Hz で直流磁界  $B$  を 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 T としたときの交流帯磁率の温度依存性である。横軸は各々の直流磁界における  $T_c$  ( $T_c(B_{dc})$ ) で規格化した温度である。また、グレインモデルによる数値計算結果を Fig. 12 (b) に示す。測定データと良く一致している。

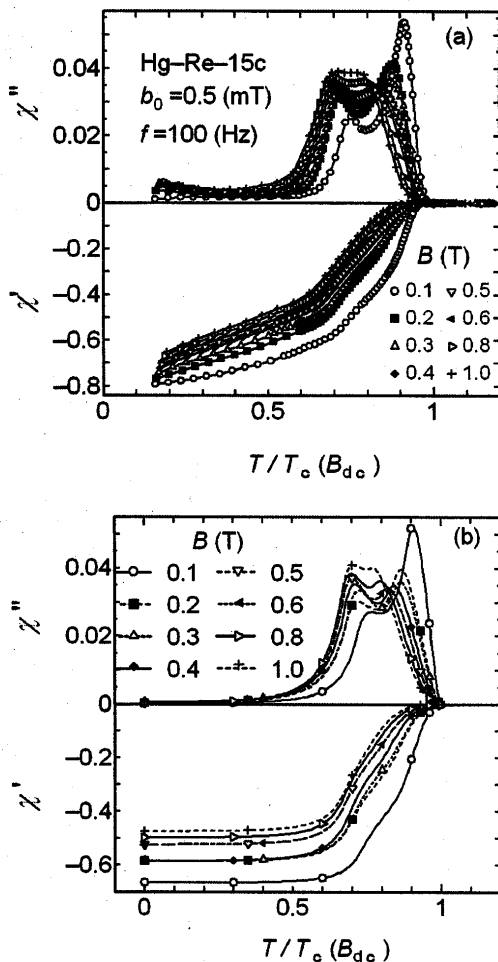


Fig. 12: (a) Temperature dependence of  $\chi'$  and  $\chi''$  at fields of 0.1 ~ 1.0 T as a function of temperature  $T$  reduced by the  $T_c$  at each dc field for Re-15c sample. (b) Numerically computed AC susceptibilities as a function of  $T/T_c(B_{dc})$ .

#### 5. まとめ

グレインモデルによって高温超伝導体のグレインとリンク組織のシミュレーションを行った。ここでは超伝導領域をグレインとリンク領域の2つに分けた。交流帯磁率の虚部のダブルピークやそれらの温度・磁界変化などの様々な特性が得られた。Agを添加したHg-1223超伝導体ではリンク特性が向上することをモデル計算によって確認した。また、Re添加Hg-1223に現れたダブルピーク特性を再現できた。

#### 参考文献

- 1) Y. Shiohara, Y. Kitoh, T. Izumi : *Physica C* **445-448** (2006) 496.
- 2) C.P. Bean : *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- 3) 松下照男：“磁束ピンニングと電磁現象”(産業図書, 東京, 1994).
- 4) L. Fabrega, A. Sin, A. Calleja, J. Fontcuberta : *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9793.
- 5) N. Sakamoto, S. Noguchi, K. Mawatari, T. Akune, H. R. Khan, K. Lüders : *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3114.
- 6) S. Noguchi, T. Akune, N. Sakamoto, H. R. Khan, K. Lüders : *Physica C* **378-381** (2002) 381.
- 7) K. Iwasaki, T. Akune, N. Sakamoto, H. R. Khan, K. Lüders : *Physica C* **412-414** (2004) 430.
- 8) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen : *Advances in Superconductivity* **8** (1995) 279.
- 9) N. Yamada, T. Akune, N. Sakamoto, Y. Matsumoto : *Physica C* **425-429** (2004) 425.