

酸化物高温超電導物質の複素磁化率測定

滝沢 辰洋, 内藤 勝之, 松瀬 丈浩

信州大学繊維学部精密素材工学科数理物理学講座

酸化物高温超電導体の磁気的特性をより正確に調べるためには複素磁化率の測定が必要である。我々は、このための測定系を製作した。原理は交流外磁場に対する試料の応答を測定するものである。自作した測定系では試料に加える交流外磁場は1kHz, 約100mOeである。まず、自研究室で作製された $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の試料について複素磁化率を測定し、既に発表されている論文[8]と比較し同様の結果を得た。さらに、注意深く作製したBi系の複素磁化率を測定している。電気抵抗に加えて複素磁化率の測定を加えることにより臨界温度 T_c のより正確な評価と、各試料の磁気的性質の違いを議論する。

§1 はじめに

酸化物高温超電導体の物性に関する研究は種々の分析法で行なわれている。基本的測定としては、零電気抵抗測定が挙げられるが超電導性の特徴である磁気的特性（マイスナー効果）の温度依存性（超電導転移が実際にどの温度で始まるか）を知るための磁化率測定は重要である。試料にかかる磁場を交流とすると、その応答はいわゆる複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ となる。実数部分 χ' はマイスナー効果に対応している。また虚数部分 χ'' は磁性体中のエネルギー散逸に関する情報を与えるといわれている^[1]。従って最初に超電導体の複素磁化率を測定した Maxwell and Strongin^[2] の測定結果からもわかるように超電導物質の磁気的応答を研究することは非常に重要であると考えられる。

我々の研究室では1988年度初頭より酸化物高温超電導体の作成を始め、現在ではY系、Bi系各々の物質に関して、満足できるものを作れるようになった。しかし超電導体の重要な性質であるマイスナー効果を示す磁化率の測定に関しては温度制御などの技術的な困難もあって、もっぱら電気抵抗の測定だけに頼ってきた。しかし磁化率の測定なしに、より正確な特性の把握が困難になってきたので検出コイルを含めた測定系を自作し、一定の成果を得ることができた。

以下§2に一般的な複素磁化率の測定法である Hartshorn-Bridge 法の概要を示す。しかしレシオトランスの購入または、自作には経験と経費がかかりすぎるため我々はより単純化された測定器系を自作した。§3にその詳細を示す。§4にはY系とBi系の作製法の概要を示す。§5では自作した測定器を用いて測定した複素磁化率を示し電気抵抗の温度依存性と比較する。§6では結論と今後の課題を議論する。

§2 Hartshorn-Bridge 法の概要

複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の超電導転移点の測定方法はいわゆる Hartshorn-Bridge に

よる交流磁場中での磁性体の応答を測定する方法である^[4]。原理的な注意事項は磁性体の大きさに対して十分長い波長の微弱な交流磁場を用いることである。より完成された測定器系の説明と注意事項は参考文献[4], [5]に示されている。また基本的な説明は参考文献[6], [7]を参照するとよい。

この方法は交流を用い χ' と χ'' を同時かつ互いに独立に測定できるという特徴を持っている。基本的な回路図を図1に示す。図1でMは相互誘導コイル（励磁側 M_p と検出

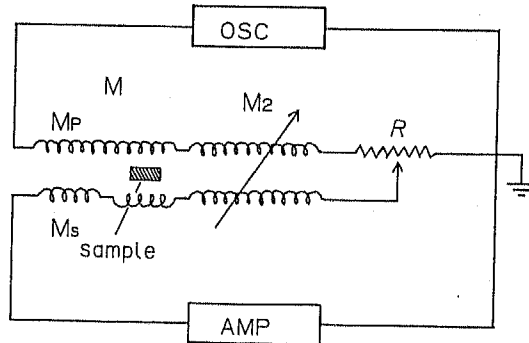


図1 Hartshorn-Bridge 概念図

M: 相互誘導コイル（励磁コイル M_p と検出コイル M_s ）,
 M_2 : 可変コイル, R: 可変抵抗, Sample: 被測定試料,
 AMP: 検流計等, OSC: 低周波発振器

側 M_s), M_2 は可変相互誘導コイル, Rは可変抵抗である。この可変相互誘導コイルと可変抵抗の部分がいわゆるレシオトランスと呼ばれている部分である。電磁氣的に結合している2つのコイルの一方に交流が流れている時, もう一方のコイルに誘起される電圧はこの2つのコイルの相互インダクタンスに比例する。相互インダクタンスは透磁率 μ に比例し, 透磁率は磁化率 χ と $\mu = 1 + 4\pi\chi$ (CGS emu) の関係にある。従ってこの相互インダクタンスを通して誘起される電圧を測定することにより磁化率を知ることができる。この方法の短所の一つは, 感度を上げるために相互誘導コイルの巻数を多くすると回路のインピーダンスが大きくなることである。そのため安定な測定を行なうにはコイルの温度が変わらないように, またインピーダンスの中の抵抗成分をできるだけ小さくするように, 相互誘導コイル全体を液体窒素などに漬けて極低温中で保持しつつ測定する等の方法が考えられている。現在まで発表されている測定器系の多くはこの方法である。

§3 本測定器系の説明

先にも述べたようにレシオトランスの購入または自作にはかなりの経験と経費がかかるので我々は以下に示す簡単化された方法をとった。実際に我々が製作した測定装置について回路の概念図とコイル断面を図2, 図3に示す。複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ による超電導転移の測定システム(図2)は発振, 検出器(ロックインアンプ), 測定コイル

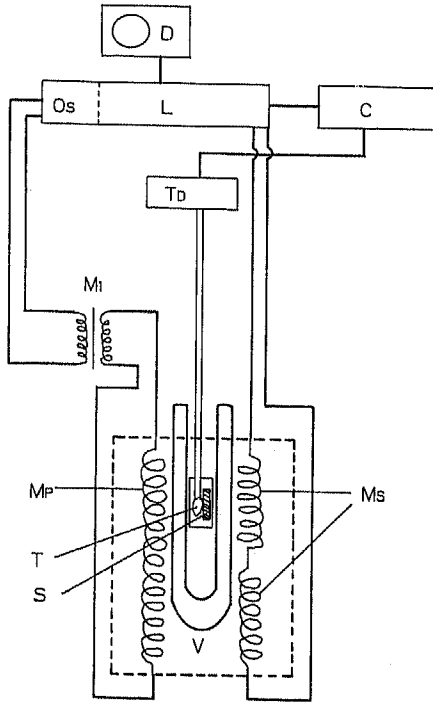


図2 本測定系概念図

- D: オシロスコープ
- L: ロックインアンプ
- Os: 発振器
- M₁: インピーダンス変換用トランス
- M_p: 1次コイル (励磁コイル)
- M_s: 2次コイル (検出コイル)
- V: チューブ
- T: 温度センサー
- S: 試料, T: 温度計
- C: コンピュータ

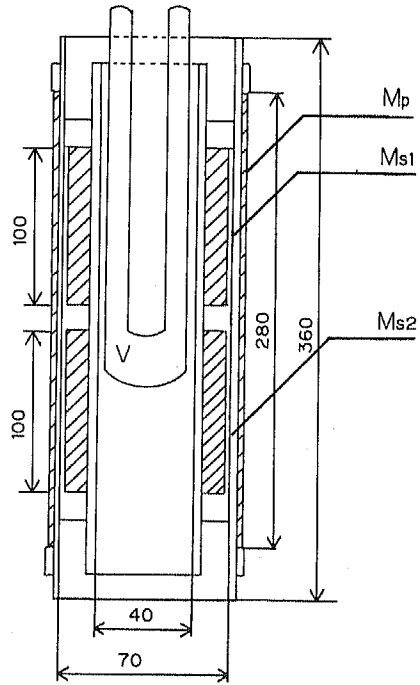


図3 測定コイル, 及び試料挿入部断面図

- V: チューブ
- M_p: 1次 (励磁側) コイル
- M_{s1}, M_{s2}: 2次 (検出側) コイル
(互いに逆巻き)、図中の数字は寸法 (mm)

と温度測定系 (77K-300K) から成っている。これらはコンピュータによって制御され χ' と χ'' は温度の関数として同時に測定される。測定原理は Hartshorn-Bridge と同じであるが、細部において以下に説明する理由のため異なっている。検出コイルは (図3, M_{s1}, M_{s2}) 同じ長さの二つの部分に分けられ出力電圧を打ち消すために互いに逆向きに巻かれている。図3に対応する測定コイルに関するパラメータは表1に示しておく。ここで被測定物を検出コイルに入れたとき、励磁コイルの電圧と同位相の成分が χ' に相当し、それと $\frac{\pi}{2}$ ずれた値が χ'' に相当する。検出コイルは理論上その起電力が0でなければならないが製作的にそれは不可能である。そこで一般には外部に可変トランス等を置き、検出端において電圧を0にし位相を調節するのが前記のようなやり方である。

表1 測定コイルパラメータ

1次コイル	2次コイル (片側)
直径73mm	48mm
長さ280mm	100mm
総巻数336ターン (1層)	1080ターン (9層)
線径0.8mm	0.8mm (ポリウレタン線)
1次コイル側電圧: $V_0=100\text{mV}$	
1次コイルインピーダンス: $ Z =12\Omega(1\text{kHz})$	
1次コイル電流: 8mA	
磁場強度 $H = H_0 \sin(2\pi ft)$: $H_0 \approx 100\text{mOe}$, $f=1\text{kHz}$	

この方法では精密な可変トランスか、レシオトランスが必要で回路がやや複雑になる上に費用がかさむ。しかし測定対象を超電導物質の反磁性測定に限ることでコイルのインダクタンス変化は、ほぼ一定であると見積もれる。このため何等かの方法で検出コイル起電力の0調節 (null adjustment) ができればロックインアンプの検出範囲内で χ' , χ'' を

直接測定できる。従来の極低温域では測定部の相互誘導コイルは先に述べたように全体をクライオスタットに浸すことが多いがここでは液体窒素温度から室温程度までの温度範囲で動作すれば十分であるので精密なクラスオスタットも必要がない。可変トランスや可変抵抗は使用せず検出コイルを物理的に動かし励磁コイルの磁場の非一様性を使って、検出コイルの起電力を0にすることができた。検出コイルは可能な限り精密に作られ、順巻き、逆巻き共によくバランスしてある。コイルは励磁、検出側共に測定室の空気にさらされている。

しかし次のような問題点がある。微小試料を測定に用いる場合、検出の感度を上げるには検出コイルの巻き数を増やせばよいが、導線抵抗も大きくなる。またコイル導線自体の温度変化による抵抗値変化も安定な測定妨げになる。測定目的により液体窒素温度から常温までの広い範囲で安定して動作しなければならないので試料の温度調節はゆっくり行い、かつコイル全体は一定の温度に保つ必要がある。試料空間とコイルの間を熱的に遮断するため、コイル全体を大きく作り検出コイルの内側にデュワー瓶を入れ、デュワー瓶の内側を試料空間とした。こうすることで試料とコイルは熱的に遮断するようにした。これでも多少の温度伝達は避けられないので、デュワー瓶と検出コイルの間に空気を流動させることで、コイル温度を室温の範囲内で一定している。また可能な限り導線による抵抗を小さくするため、巻き数は多くできないが太い線材 (0.8mm ポリウレタン線) を用いた。現在のところ数百 mg の酸化物高温超電導体試料の測定には対応できている。

検出コイルからの微弱な交流信号は、ロックインアンプを用いて読みとられる。使用しているロックインアンプは二位相式のもので (NF 回路設計ブロック, 5610B) 同時に出力される電圧値のそれぞれが複素磁化率の χ' , χ'' に相当するように、任意の位相を設定することができる。

励磁コイルへの交流信号は、ロックインアンプの内蔵する内部発振器を使い図2に示すインピーダンス整合用のトランスを介して与えられる。励磁コイルによって励起される磁場は $H(t) = H_0 \sin 2\pi ft$ で振動する交流磁場であり、 H_0 は約100mOe 固定である。測定時に常用している信号の周波数は $f=1\text{kHz}$ である。測定結果はGP-IB インターフェイスを経由してパーソナルコンピュータで集計される。このとき、試料ホルダーにとりつけた温度センサーからの電圧値も A/D コンバーターを介して同時に読みとり、

温度対磁化率の自動測定化を実現した。温度センサーには pt-1000 白金薄膜温度センサーを用いている。

測定手順は、初めに試料の無い状態でおおよそ検出コイルからの電圧が 0 になるように合わせ、ロックインアンプの位相を設定し、検出コイルを動かし電圧が 0 になるよう調節する。予め液体窒素温度まで冷却しておいた試料の入った試料ホルダーをデュワー瓶に入れ、試料の自然温度上昇を待って複素磁化率の温度依存性を測定する。酸化物高温超電導体の熱伝導率は、通常の金属超電導体に比べてより悪いので温度制御は慎重に行なう必要がある。試料の温度をより正確に測るため温度センサーと試料は真空用グリスで互いに接着させている。試料ホルダーには現在、樹脂性の容器を使っているが試料の温度保持性、熱伝達性にやや問題があるので別の材料を使ったものを考えている。

§ 4 試料作製方法の概要

酸化物超電導体試料は全て、我々の研究室で作られたものを用いた。Y 系では Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO (全て 99.9%) をそれぞれ Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 のモル比になるように混合し乳鉢で粉碎、攪はんの後、まず 900 度で 20 時間仮焼きを行なった。これを乳鉢で再粉碎しプレス機でペレット状に成形したものを 920 度で 10 時間焼成、400 度まで炉冷し、その温度を 5 時間保持して常温まで冷やした。

Bi 系については Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO (すべて 99.9%) を $Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$ 及び $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ などを典型とし、Pb (PbO として) 添加したものを主に前記 Y 系と同様固体反応法で作成した。焼成時間等は様々であり、かつ安定したものは作成過程に強く依存するがその中、本文中で測定例として引用したものは Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.6 : 0.4 : 1.6 : 2 : 3 の割合いで混合攪はんしたものを、そのままペレットに成形し 852 度で 72 時間焼成したものである。Pb 添加の良質の Bi 系を作製するには焼結温度だけではなく昇温温度に十分注意をはらわなければならないことがわかった^[1]。

§ 5 測定結果

励磁コイルの作る磁場が約 100 mOe のとき、前記の作製法による $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の磁化率測定は図 4 (a) に示すようになった。この測定が正しく行なわれているかどうかを確かめるために、H. Mazaki ら^[8]の交流磁化率の測定 (図 4 (b)) と比較する。超電導転移の温度が約 2 K 異なっているがこれは作製された試料の差からくと思われる。そのことを考慮に入れると我々が測定した複素磁化率の温度依存性は Mazaki らの結果と比べてほぼ同じであると思える。従って我々が作製した測定器系は十分正しく試料の磁化率を測定していると思われる。我々は本測定では試料の磁場に対する方向性は特に考慮しなかった。これは試料が固体反応による多結晶状なのと、焼成ペレットより切り出した少量 (数百ミリグラム) 部分である理由による。同じ試料について交流抵抗率を図 5 に示す (AC 電流 = 1 mA, $f = 100$ Hz)。電気抵抗の温度依存性と交流磁化率の温度依存性とを同時に見ることができる。

次に Bi 系試料のなかで、先の作成法で作った $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ca_2Cu_3$ の電気抵抗を図 6 に示し図 7 には同一試料の複素磁化率の温度依存性を示す。図 6 での電気抵抗の温度

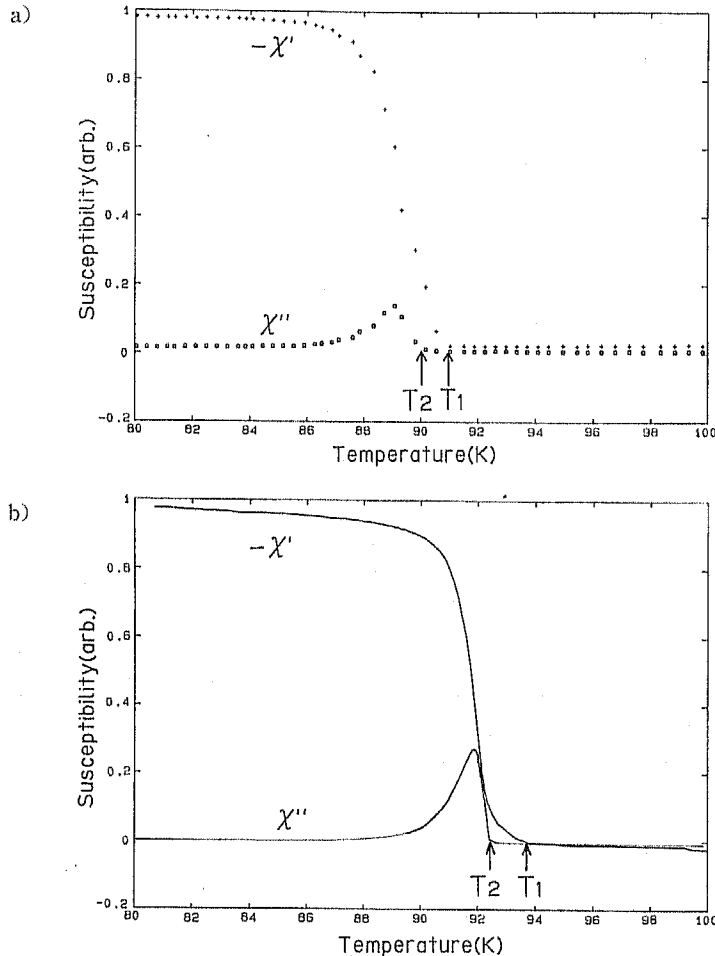


図4 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 酸化物超電導体の複素磁化率温度依存性

a) 本装置による測定

b) 文献 [8] からの引用

T_1 は超電導転移の始まる温度, T_2 は超電導転移の終りの温度

依存性を見ると 102K 位で超電導転移が完了しているように見えるが図7の複素磁化率からは明確に抵抗測定からだけでは予想できない振舞いが存在することがわかる。このことは作製した試料が十分に良い超電導体ではないことを示していると考えられる。また複素磁化率の虚数部分 χ'' の温度依存性と密接に関係していることが予想される。

これらの測定結果から次のことがいえるであろう。

(1) 複素磁化率の実数部分 χ' (マイスナー効果) はスムーズに T_c 付近で変化し, Y系でその変化は1段階, Bi系で2段階(高温相と低温相)のようである。特にBi系で顕著であるが高温相のオンセット温度 T_1 (110K) は, 交流抵抗率で見るオンセット温度に一致している。また低温相のオンセット温度 T_2 (100K) は交流抵抗率のエンド

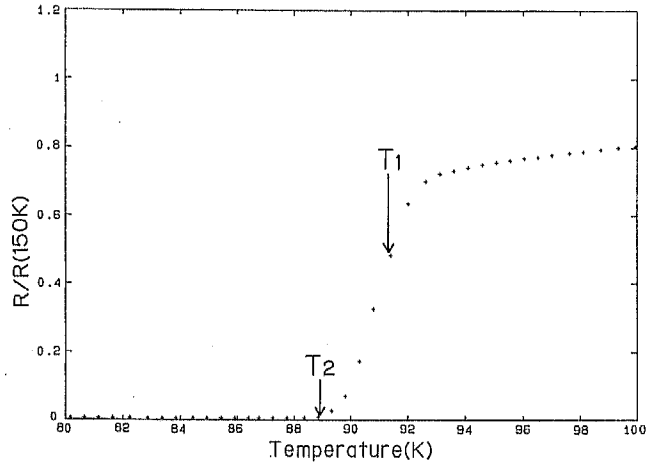


図5 Y₁Ba₂Cu₃O_x酸化物超電導体の電気抵抗温度依存性
 図4のa)と同じサンプルである。T₁, T₂は図4の説明と同じ。

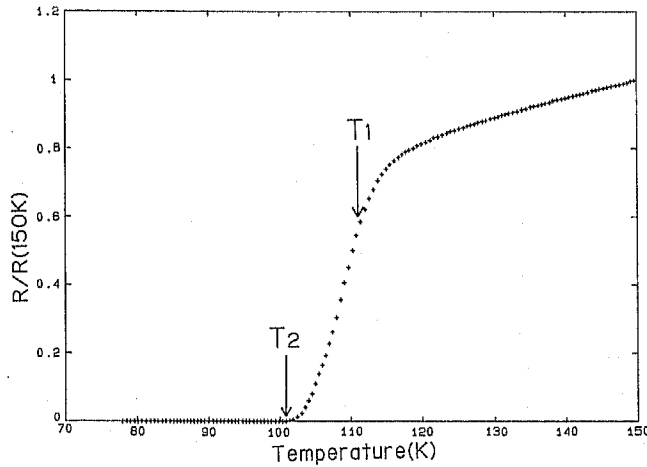


図6 Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ca₂Cu₃O_x酸化物超電導体の電気抵抗温度依存性
 T₁, T₂は図4の説明と同じ。

ポイントの近くなる。

(2) $T_2 < T < T_1$ での χ'' の振舞いはBi系とY系とでは異なっている。Y系ではここの χ'' は極めて小さいかほとんど0である。さらに温度が下がるにつれて χ'' には1つのピークが見られるようになる。Bi系ではもっとはっきりと T_2 のやや高温よりから χ'' が増加し χ' の増加しはじめる点でピークになる。これは交流抵抗率で見るエンドポイントとほぼ一致する。ここでは具体的には示さないがBi系では χ'' にピークの現れるものと T_2 より下で、一定の値に留まるものが見られる。

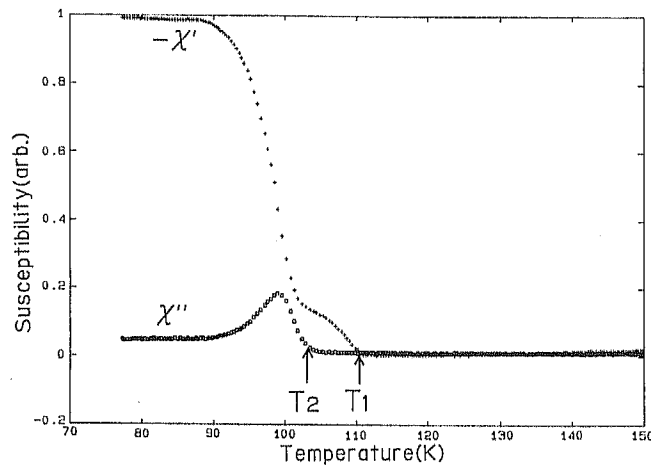


図7 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超電導体の複素磁化率温度依存性
 T_1 , T_2 は図4の説明と同じ。

§ 6 結 論

以上、示したように我々が自作した複素磁化率の測定器系は酸化物高温超電導体の磁氣的応答を正しく測定していると判断できる。今回は χ' 、 χ'' の周波数依存性並びに磁場依存性について考慮しなかった。一般的にはこのような磁氣的測定は磁場の強さ H_0 や周波数に大きく依存することが考えられるので今後本研究の経験をもとにして改良を重ねたい。

今回測定した結果から酸化物高温超電導体においては、複素磁化率の虚数部分は電気抵抗が0になる点より低温側で出現することは確かなようである。このことはこの温度より低い温度に達したときバルク全体が超電導状態になることを示していると考えられる。これは特にBi系超電導体の時により顕著であり一般に高温相といわれる部分では χ'' の変化が見られないのに対して、低温相(80K-100K前後)で χ'' が大きく変化している。我々が作成したBi系試料のうち、 $T_c=100\text{K}$ を超えるものも多くあるが、いずれの試料も χ' は110Kくらいから変化を見せるのに対し、 χ'' は100Kから80K近くに下げないと変化を示さない。これらの事実をもとにして酸化物高温超電導体の超電導性の発現機構や存在形態(弱結合か?)等の理論的研究の契機になることを希望している。

今後は、測定磁場の大きさを変えることにより、酸化物高温超電導体の磁場依存性を観測することと、より小さい磁場中での測定を可能にするために検出コイルの高感度化をする必要があるものと思われる。

謝 辞

本研究の一部は、1989年度の数理論理学講座の卒業研究として相川忠男君が行ったものである。尚、デュワー瓶を作っていただいた精密素材工学科の服部先生、並びに丸山さんに感謝いたします。また、本研究で用いたロックインアンプは精密素材工学科の改

組拡充費の一部で購入したものである。数理物理学講座の鈴木教授並びに、精密素材工学科の皆さんに感謝致します。更に、磁化率測定に関して基礎的文献を紹介していただいた九州大学の篠崎文重氏に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz
Electrodynamics of Continuous Media, Addison-Wesley (1960)
- [2] E. Maxwell, M. Strongin
Phys. Rev. Lett., **10**, 212 (1963)
- [3] L. Hartshorn
J. Scientific Instruments, **2**, 145 (1925)
- [4] T. Ishida, H. Mazaki
Phys. Rev. **B**, **20**, 131 (1979)
- [5] T. Ishida, H. Mazaki
J. Appl. Phys., **52**, 6798 (1981)
- [6] 小林はな子, 田沼静一
実験物理学講座“15低温”, 共立出版
- [7] 新実験化学講座“磁気測定”, 丸善
- [8] H. Mazaki et al.
J. J. Appl. Phys. **26**, L1749 (1987)
- [*] 松瀬丈浩, 滝沢辰洋, 内藤勝之ら, 日本物理学会予稿集 **3**, 1990, (秋の学会)

Summary

Complex Susceptibility Measurement of High-Tc Oxide Superconductor

Tokihiro TAKIZAWA, Katsuyuki NAITOH
and Takehiro MATSUSE

Department of Fine Materials Engineering, Faculty of Textile Science and Technology,
Shinshu University, Ueda, 386, Japan

In order to identify the superconductivity of the oxide ceramics in liquid Nitrogen region, we construct a measurement system for complex susceptibility. The well-known method of the measurement is the Hartshorn-type bridge, but because we do not have a ratio-transformer, we try to construct the simplified measurement system. In the usual measurement system, the cylinder of the primary coil and that of secondary ones are settle in a fixed geometrical arrangement. But in our system instead of fixing them, we choose the arrangement in which the cylinder of secondary coils is able to be slided in the cylinder of primary coil keeping the central axis. Of course, as far as possible we can, we coil an electric wire same turn in both side of secondary cylinder. Therefore we can make the zero induced voltage in secondary coil in a certain position of the primary coil. Around the position of the zero voltage, the secondary cylinder is slided a little, then the phase of induced voltage in the secondary coil is determined. The primary coil and secondary ones are settled in air to avoid the temperature gradient in coils. The sample and sensor of temperature are setted in small Dewar vessel and the vessel is inserted in the center of one side of secondary coil.

In this study we use an alternative magnetic field $H = H_0 \sin(2\pi ft)$ with $H_0 \approx 100\text{mOe}$ and $f = 1\text{kHz}$. In order to test our measurement system, we measure at first the complex susceptibility of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics and obtain very similar result which has been already published[8]. Next, the complex susceptibility of the Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics are measured and the some characters of the superconductivity are discussed.