

## 論文の内容の要旨

論文題目 酸化物高温超伝導体の磁束ピンングにおける  
異方性と結晶構造欠陥の影響

氏名 中山 有理

### 1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Bi2212) 超伝導体は、線材やテープ材として最も実用化の進んでいる酸化物高温超伝導体の一つである。しかしこの物質は、二次元的な結晶構造に起因した大きな電氣的磁氣的異方性のため、熱揺らぎの影響を受けやすく、実用化は 30 K 以下の低温領域に限られると考えられている。

これまでこの物質の臨界電流特性を改善するために様々な努力がなされてきたが、その中で最も有効であったのが Bi サイトの Pb 置換効果である。Bi2212 の Bi サイトを高濃度 Pb で置換すると、30K 以上での臨界電流特性が劇的に改善されることが明らかになっている [1]。この特性改善をもたらす Pb 置換効果については、単結晶試料を用いた電気抵抗率測定 [2]、及び光学反射率測定 [3] から、Bi2212 超伝導体の電磁氣的な異方性が大きく低下することが明らかにされている。また高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶では、Pb 濃度の揺らぎに起因した相分離が結晶の  $b$  軸方向に数十 nm のオーダーで生じていることも、TEM 観察 [1, 4]、STM 観察 [5, 6]、AFM 観察 [7] によって明らかにされている。

以上のように劇的な特性改善をもたらす Bi サイトの Pb 置換効果のうち、物理的・結晶学的な側面は明らかにされてきたが、超伝導材料開発という工学的な視点からは、上に挙げたような物質の変化が、どのような機構で臨界電流特性を改善するのかを解明することが重要である。そこで本研究では、Pb 置換がもたらす臨界電流特性改善の理由を明らかにすることを目的として、以下の二つの点について検討した。

- i. 電氣的・磁氣的な異方性が磁束ピンングに与える影響について
- ii. 微視的な相分離構造が磁束ピンングに与える影響について

前者については、支配的なピンングセンターが等しく異方性のみが異なる 5 つの試料を作製し、その磁化特性を詳細に調べることで、磁束ピンングにおける異方性の効果を評価した。その結果、異方性が低いほどピンングセンターが有効に作用することを初めて実験的に示すことに成功した。また後者については、単結晶試料を用いて磁気光学測定を行い、磁束ピンングについての局所的な情報を得ることで、微視的な結晶構造欠陥が磁束ピンングに与える影響を評価した。その結果、本系の磁束ピンング特性における相分離構造の寄与が明らかになり、さらには、温度誘起型ピンングという新しい現象の発現機構を解明することに成功した。

### 2 試料作製

**結晶成長及び酸素量制御** 本研究で用いたすべての  $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_{2.0}\text{O}_y$  [Bi(Pb)2212] ( $x = 0, 0.6$ ) 単結晶は、フローティングゾーン法により育成した。試料を結晶棒から切り出し、劈開した後、キャリア濃度を精密に制御するため、様々な酸素分圧下でポストアニール処理を施した。表 1 に本研究で用いた試料について、アニール条件、 $T_c$ 、異方性パラメータ  $\gamma^2 = m_c^*/m_{ab}^*$  (磁気光学測定を行ったものについては試料の形状) をまとめたものを示す。

**重イオン照射による柱状欠陥の導入** 支配的なピンングセンターが等しいという状況を作り出すために、非常に強力なピンングセンターとして知られる柱状欠陥の導入を行った。結晶の  $c$  軸に平行に、7.2 GeV の Ta イオンを五つの試料に対して同時に照射した。この結果、直径 7 nm の柱状欠陥がマッティング磁場  $B_\Phi = 2\text{T}$  で導入されたことになる。本研究に於いては、照射による  $T_c$  の劣化は見られなかった。

**単結晶試料の整形** 磁束ピンングにおける相分離構造の影響を評価するために、相分離構造の持つ方向性が明らかな試料を作製した。実際には、ラウエ写真撮影により結晶軸方向を決定した後、試料の各辺が結晶軸に平行になるように整形してある。また、本研究で用いた  $x = 0.6$  の試料における相分離構造の存在は、同じ結晶棒から取り出した試料についての STM 測定 [5] 及び TEM 測定によって、as-grown 試料だけでなくアニール後の試料においても確認されている。

表 1: 本研究で用いた  $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_{2.0}\text{O}_y$  単結晶試料

Experiment	Crystals		Annealing Conditions			$\gamma^2$
	$x$ in $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x$	Temp./°C	$P(\text{O}_2)/\text{atm}$	$T_c/\text{K}$	$a \times b \times c / \text{mm}^3$	
Ta ion irradi.	$x = 0$ (UD)	600	$3.9 \times 10^{-4}$	77.7	44000*	
	$x = 0$ (LOV)	400	$2.3 \times 10^{-3}$	81.8	17000*	
	$x = 0$ (HOV)	400	2.1	77.2	8700*	
	$x = 0.6$ (LOV)	600	$3.9 \times 10^{-4}$	80.7	3000**	
	$x = 0.6$ (HOV)	400	2.1	63.5	1200**	
MO***	$x = 0.6$ (LOV)	600	$3.9 \times 10^{-4}$	86.7	$1.12 \times 1.10 \times 0.035$	
	$x = 0.6$ (HOV)	400	2.1	76.6	$0.99 \times 1.03 \times 0.027$	

\* 第二ピーク磁場から算出した値 \*\* 抵抗率測定の結果を参照した値 \*\*\* MO 測定に用いた  $x = 0.6$  の試料は Ta ion irradi. に用いた試料と異なる結晶棒から切り出したもの。

### 3 異方性が磁束ピンングに与える影響についての研究

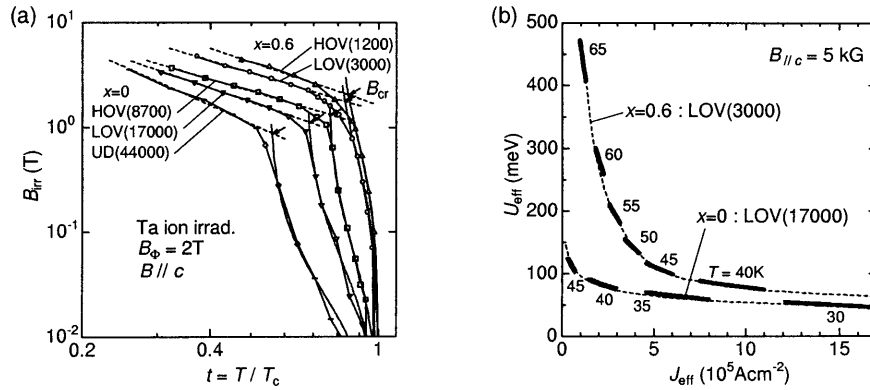


図 1: (a) Ta イオン照射後の  $\text{Bi}(\text{Pb})2212$  単結晶試料の示す不可逆曲線。(b) 異なる異方性を持つ  $\text{Bi}(\text{Pb})2212$  単結晶試料が示すピンングポテンシャルの電流密度依存性。括弧内の数字は  $\gamma^2$  の値を表している。

異方性の異なる 5 種類の  $\text{Bi}(\text{Pb})2212$  単結晶について、柱状欠陥の導入前後における磁化特性を評価した。図 1(a) に、柱状欠陥導入後の試料が示す不可逆曲線を示した。  $x = 0$ : UD ( $\gamma^2 = 44000$ ) から  $x = 0.6$ : HOV ( $\gamma^2 = 1200$ ) へと異方性が低下するにしたがって不可逆曲線が上昇しているのがわかる。すべての試料の不可逆曲線は柱状欠陥の導入前には可逆であった領域に存在しており、この領域の磁束ピンングが、柱状欠陥により支配されていることは明らかである。即ちこの結果は、物質の異方性が低いほど、より高温高磁場まで柱状欠陥がピンングセンターとして有効に作用することを意味している。

不可逆曲線の挙動から示唆される異方性の低下に伴ったピンングエネルギーの増加を明らかにするため、柱状欠陥の導入によって拓かれた不可逆領域において磁化緩和測定を行い、Maley らの手法 [12, 13] を用いて、ピンングポテンシャルの電流密度依存性  $U_{\text{eff}}(J)$  を求めた。印加磁場 5 kG のもとでの結果を図 1(b) に示してある。如何なる  $J$  においても、異方性の低い試料の方が大きなピンングポテンシャルを示している。

同様の結果は異なる磁場下においても観測されており、柱状欠陥は試料の異方性が低いほうが大きなピンングポテンシャルを示すことが明らかになった。

以上から、ピンングセンターは物質の異方性が小さいほど有効に作用することが実験的に明らかになった。この結果は、Pb置換のもたらす異方性の低下が、Bi2212の臨界電流特性改善をもたらす一つの要因であることを意味している。

#### 4 相分離構造が磁束ピンングに与える影響についての研究

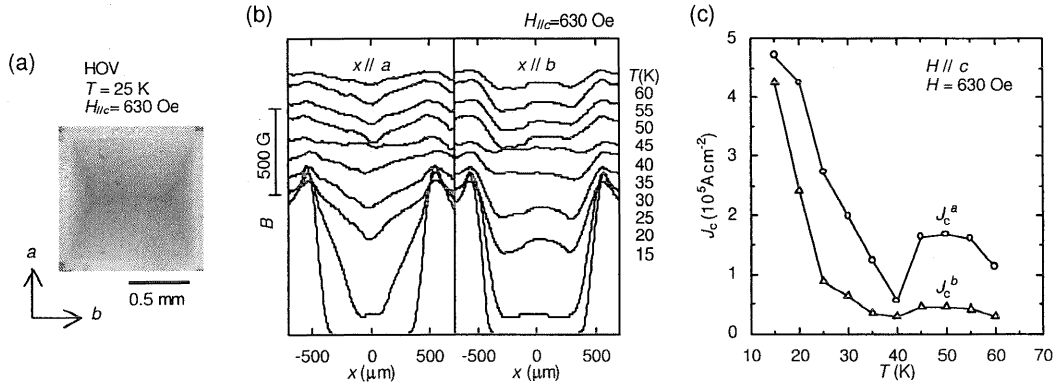


図 2: Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] 単結晶 HOV 試料の MO 観察結果。(a)  $T = 25$  K,  $H = 630$  Oe における MO 像。(b) 様々な温度における MO 観察によって得られた磁束密度分布。左図が  $a$  軸、右図が  $b$  軸に沿った磁束密度分布を表す。(c) 磁束密度分布をフィッティングすることによって得られた  $J_c^a$  および  $J_c^b$  の温度依存性。

キャリアドープ状態の異なる二つの Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] 単結晶試料、HOV 及び LOV について磁気光学測定による試料内磁束密度分布観察を行った。測定はゼロ磁場中で冷却後、 $c$  軸に平行な磁場を印加して行った。図 2 に、HOV 試料を用いた場合の測定結果を示す。測定を行ったすべての磁場温度範囲 ( $0 < H < 1600$  Oe,  $15\text{K} < T < T_c$ ) において、図 2(a) に示したような異方的な磁束密度分布が観察された。様々な温度において同様の測定を行うことで、図 2(b) に示すようなそれぞれの軸に沿った磁束密度の profile が得られる。これらをビオサバルの法則から計算される磁束密度分布の式を用いてフィッティングすることで、 $J_c^a$  ( $J_c // a$  軸) 及び  $J_c^b$  ( $J_c // b$  軸) を抽出した。その結果を図 2(c) に示してある。 $J_c^a$  は如何なる温度においても  $J_c^b$  より大きく、さらには  $T = 40$  K 以上で温度上昇に伴って増加し、50 K 付近で極大値を示した。 $J_c^b$  にも小さな極大が見られているが、これは  $J_c^a$  の大きな上昇によってもたらされたもので、本質的なものではない。同様の測定を LOV 試料についても行ったところ、 $J_c^a > J_c^b$  は観察されたものの、どちらも温度上昇に対して単調に減少した。

以上の結果から、本系の磁束ピンングに関して次の二つ事実が明らかになった。

1. Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] 単結晶には  $J_c^a$  のみを増加させるピンングセンターが存在する。
2.  $J_c^a$  を増加させるピンングセンターの効果はキャリアドープ状態に大きく依存して変化し、HOV のときのみ温度誘起型ピンングを示す。

これらの挙動は、相分離構造の界面がピンングセンターとして作用した場合と方向的に一致している。そこで、二つの超伝導相の界面における磁束ピンングについて考察することで、本研究で見られた Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] 単結晶のふるまいを説明することを試みた。

二つの超伝導相 ( $\alpha, \beta$ ) に凝集エネルギーの差がある場合、磁束はその界面においてピンング力を受ける。このときの要素的ピンング力  $f_c^{ss}$  は、両相の  $T_c$  及び  $H_c(0)$  の比  $u = T_c^\alpha / T_c^\beta$ ,  $v = H_c^\alpha(0) / H_c^\beta(0)$  をパラメー

タとして次式で表すことができる。

$$f_c^{ss}(t, u, v) = \frac{\pi}{4} \mu_0 \xi_{ab} H_c^\beta(0)^2 |v^2 h(t)^2 - h(ut)^2| \quad (1)$$

ここで  $t = T/T_c^\alpha$ 、 $h(t)$  は熱力学的臨界磁場の温度依存性である。 $h(t)$  が経験的な式  $1 - t^2$  に従うとし、 $(u, v)$  をパラメータとして界面の要素的ピンング力を計算した結果、 $f_c^{ss}(t)$  は  $u > 1, v < 1.03$  で極大値を示すことが明らかになった。この結果は、二つの超伝導相の界面が、 $T_c^\alpha > T_c^\beta, H_c^\alpha(0) \leq H_c^\beta(0)$  を満たす場合に温度誘起型ピンングセンターとして作用することを意味している。以下では、この温度誘起型ピンングのモデルについて、本研究の結果との整合性を検証する。

Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] の相分離によって生じる 2 相のキャリアドーブ状態を比較すると、Pb 濃度の高い  $\beta$  相の方が、よりキャリアのオーバードープ状態にあると考えられる。キャリアドーブに伴って  $H_c(0)^2$  が増加するという Babić ら [14] の報告を考慮すれば、Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] においては  $H_c^\alpha(0) \leq H_c^\beta(0)$  であることが予想される。また中尾ら [5] は、Heavily Overdoped 状態の Bi(Pb)2212[ $x = 0.6$ ] 単結晶を用いて STM 測定を行い、 $T_c^\alpha > T_c^\beta$  であることが明らかにした。以上を考え合わせれば、本研究で用いた HOV 試料が温度誘起型ピンングの必要条件を満たしていることは明らかである。

さらに、界面のピンングモデルを用いて本研究で見られたキャリアドーブ依存性を再現しようと試みたところ、HOV に必要なパラメータが  $(u, v) = (1.050, 0.970)$  であるのに対して、LOV では  $(0.997, 0.980)$  が必要であった。この結果は、数パーセントの  $T_c$  の違いの有無が、磁束ピンング特性を劇的に変化させることを示唆しており、本研究で用いたモデルの正当性だけでなく、温度誘起型ピンングの応用について大きな可能性を示すものである。

## 5 まとめ

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 単結晶の飛躍的な臨界電流特性改善をもたらした Pb 置換効果について、物質の電磁氣的異方性と結晶構造欠陥という二つの要素に注目して研究を行った。その結果、以下の二つの事実が明らかになった。

- i. ピンングセンターは物質の異方性が低いほど有効に作用する。
- ii. 超伝導-超伝導界面はピンングセンターとして作用し、界面をはさむ 2 相 ( $\alpha, \beta$ ) が  $T_c^\alpha > T_c^\beta, H_c^\alpha(0) \leq H_c^\beta(0)$  を満たす場合に温度誘起型ピンングセンターとなる。

本研究の一つの大きな意義は、温度上昇に伴った磁束ピンング力の増加という実用上非常に重要な現象について、その発現機構を明らかにしたことにある。これにより、超伝導材料開発における温度誘起型ピンングの応用という新しい可能性が拓かれた。

本論文の結論として、以下に示すような臨界電流特性改善の指針を導くことができる。

- 物質の異方性を低下させる。
- ピンングセンターとしての結晶構造欠陥を導入する。
- 温度誘起型ピンングを利用する。

参考文献 [1] I. Chong *et al.*, Science **276**, 770, (1997) [2] T. Motohashi *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 14080, (1999) [3] T. Motohashi *et al.*, Phys. Rev. B **61**, R9269, (2000) [4] Z. Hiroi *et al.*, J. Solid State Chem. **138**, 98, (1998) [5] S. Nakao *et al.*, J. Low Temp. Phys. **117**, 341, (1999) [6] M. Nishiyama *et al.*, Physica C **314**, 299, (1999) [7] K. Itaka *et al.*, Phys. Rev. B **60**, R9951, (1999) [8] V. Hardy *et al.*, J. Alloys Compounds **195**, 395 (1993) [9] D. Zech *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 6913 (1995) [10] L. Krusin-Elbaum *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1914 (1994) [11] W. S. Seow *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 14611 (1996) [12] M. P. Maley *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 2639 (1990) [13] H. h. Wen *et al.*, Physica C **305**, 185 (1998) [14] D. Babić *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 698 (1999)