

Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_x 単結晶の磁気特性

林 征治, 渋谷 和幸, 江木 俊雄
志垣 一郎, 小川 陸郎, 川手 剛雄

Vincent Bouchiat*, 北浜 克熙**, 河合 七雄**

神戸製鋼所超電導・低温技術センター 神戸市西区高塚台 1-5-5

* École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris, France

** 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘 8-1

(1992年3月10日受理)

Magnetic Properties of Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_x Single Crystal

Seiji HAYASHI, Kazuyuki SHIBUTANI, Toshio EGI,
Ichiro SHIGAKI, Rikuo OGAWA, Yoshio KAWATE,
Vincent BOUCHIAT*, Katsuki KITAHAMA**
and Shichio KAWAI**

Superconducting & Cryogenic Technology Center, Kobe Steel Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe 651-22

* School of Industrial Physics and Chemistry of Paris, France

** Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567

(Received March 10, 1992)

Synopsis:

Temperature dependence of magnetic relaxation and M-H hysteresis has been measured applying magnetic field parallel to the *c*-axis of the crystal for Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_x single crystal which was grown by the TSFZ method. As for the magnetization decay measurement, distribution of pinning potential was calculated according to the Griessen's formalism. Obtained result shows very narrow distribution centered around 40 meV, and does not have intensity at high energy. In case of hysteresis measurement, irreversibility field was obtained as a function of temperature. Irreversibility field increased exponentially at near around 25 K with decreasing temperature. These peculiar phenomena may be attributed to the highly two-dimensional character of Bi-based materials.

1. 緒 言

酸化物超電導体線材実用化へ向けての努力は、着実に実を結びつつあり、特にBi-系線材の長尺化と J_c 向上に関する進展は著しい^{1,2)}。しかしながら、77Kでの J_c について見ると、その向上の速度は鈍ってきており、これはBi-系固有の強い2次元超電導特性に起因する可能性が大きい。Bi-系に対し意図的にピンセンターを導入する試みが成功していない現時点では、これまでの J_c 向上はもっぱら粒界接合改善と配向性向上に帰することができる。佐藤らは、 $J_c=5.3 \times 10^4$ A/cm²(77K, 0T)の試料中に微細分散した不純物相を見出した。しかし、佐藤らもこれら不純物相微細分散の効果は、ピンセンターとして働くより、電流路を阻害することを少なくすることにあるととらえている³⁾。

すなわち現状技術の延長は、シース内材料の単結晶化を志向しているとみなすことができる。したがって単結晶を評価し、応用に至る際の問題点について吟味しておくことは重要である。

我々は大型で高品質の結晶が得られるBi-系2212相単結晶を用いてピンニング特性評価を試みた。強い2次元超電導性に関わる問題点については、Bi-系2212相、Bi-系2223相両相とも同等と考えられる。磁場は全て*c*-軸に平行に印加して測定したが、これはBi-系2212相超電導体の使用環境としては、最も厳しい磁場方向条件に相当する。

2. 実 験

2.1 単結晶による磁化緩和率測定

Bi-系2212相単結晶は、雰囲気酸素圧60kPaのもと

で TSFZ 法によって育成した³⁾。育成後結晶棒を ICP 分析した結果、組成は $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ であった。この実験に使用したサンプルはこの結晶棒のへき開片で T_0 は 86K、サイズはおおよそ長さ 3.5 mm、幅 1.5 mm、厚さ 0.056 mm であった。磁化測定には VSM を用いた。温度は 4.2K から 30K まで 0.1K の精度で変化させ、磁場の印加方向は c 軸に平行である。実験手順としては、まずサンプル温度を安定させ、次に $2H_0$ (H_0 は飽和磁場で、M-H ヒステリシス曲線の初期磁化曲線が極値をとる磁場として定めた。 H_0 は温度を上げるにつれ減少するが、4.2K で 0.82T 程度である。) 以上の磁場を印加後、外部磁場を零に戻した直後から、緩和測定を開始した。

2.2 M-Hヒステリシス測定

この実験に用いた試料も磁化緩和測定に用いたものと同じである。温度は 20K から 40K まで 0.1K の精度で変化させた。試料温度を安定させた後 M-H ループを測定した。磁場のスイープ範囲は不可逆磁場 (B_{irr}) の大きさに応じて変化させている。スイープ速度は、0.16 T/min の一定値を用いた。

3. 結果および考察

3.1 単結晶におけるピンポテンシャル分布

規格化した磁化の時間変化を色々の温度に対して測定した結果を Fig. 1 に示す。 M_0 は測定開始時 ($t=0$ s) における磁化である。温度が上昇するにつれ、緩和率が急激に増大していることがわかる。これをアンダーソン・キムのフラックスクリープモデルの式

$$\frac{dM}{M_0} = -\frac{kT}{U} \cdot \ln t \quad (1)$$

に基づいて、各温度でのピンポテンシャルを求めてみると、Fig. 2 に示すグラフが得られる。低温での U の低下は、通常のピンニングの理論からは予測できないことであり、これに対してはいくつかの説明が試みられている。Welch は U と J/J_0 の関係は線型ではないため、 J/J_0 が 1.0 に近いところでは、 U は小さく見積もられるとしている⁴⁾。また、第 2 は松下らに代表されるポテンシャルウェルが角型でないことによるという主張で⁵⁾、やはりこの場合も J/J_0 が大きいところでポテンシャルは実際より小さく見積もられるという結果に導く。松下らのウォッシュボード型ポテンシャルモデルは、Fig. 2 のドーム型のデータをかなり良く説明する。しかし反面これらのモデルによれば、 M/M_0 の時間依存性のデータは、(時間とともに J/J_0 が

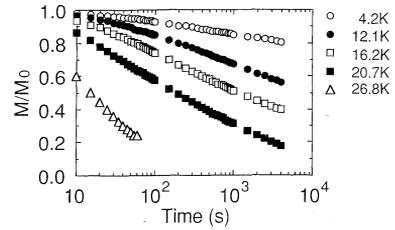


Fig. 1 Relaxation of the normalized magnetization at various temperatures. Magnetic fluxes that are parallel to the c -axis of the crystal are trapped.

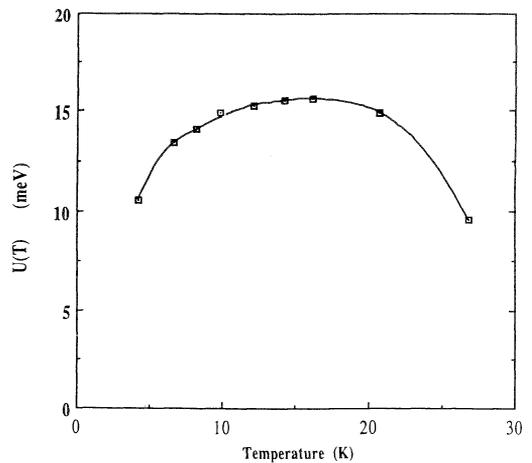


Fig. 2 Pinnig potential U as a function of temperature.

変化するので $\ln t$ に対し linear ではなく、曲率を持たなければならない。Fig. 1 に示されるように(1)式の線型性はかなり良く成立しており、この点がこれらのモデルの不利な点である。

第 3 に、ピンポテンシャルにはエネルギー分布があるとする Hagen と Griessen によって提唱されたモデルがある。このモデルによれば(1)式に対応する磁化は次の式で記述される⁶⁾。

$$M(t, T) = M_0 \frac{b(T)}{a(T)} \int_{E_0^*(t, T)}^{\infty} m(E^*) \left[1 - \frac{kT}{E^* b(T)} \ln \left(1 + \frac{t}{t_{\text{eff}}} \right) \right] dE^* \quad (2)$$

これを逆に解いて、ピンポテンシャルの分布関数は次のように与えられる。

$$m(E_0^*(t_b, T)) = \left[\frac{d}{dT} \left\{ \frac{a(T)}{M_0 b(T)} \left[\ln \left[\frac{t_b}{t_{\text{eff}}} \right] \left[\frac{dM}{d \ln t} \right] - M \right] \right\} \right] \left[\ln \left[\frac{t_b}{t_{\text{eff}}} \right] \frac{d}{dT} \left[\frac{kT}{b(T)} \right] \right]^{-1} \quad (3)$$

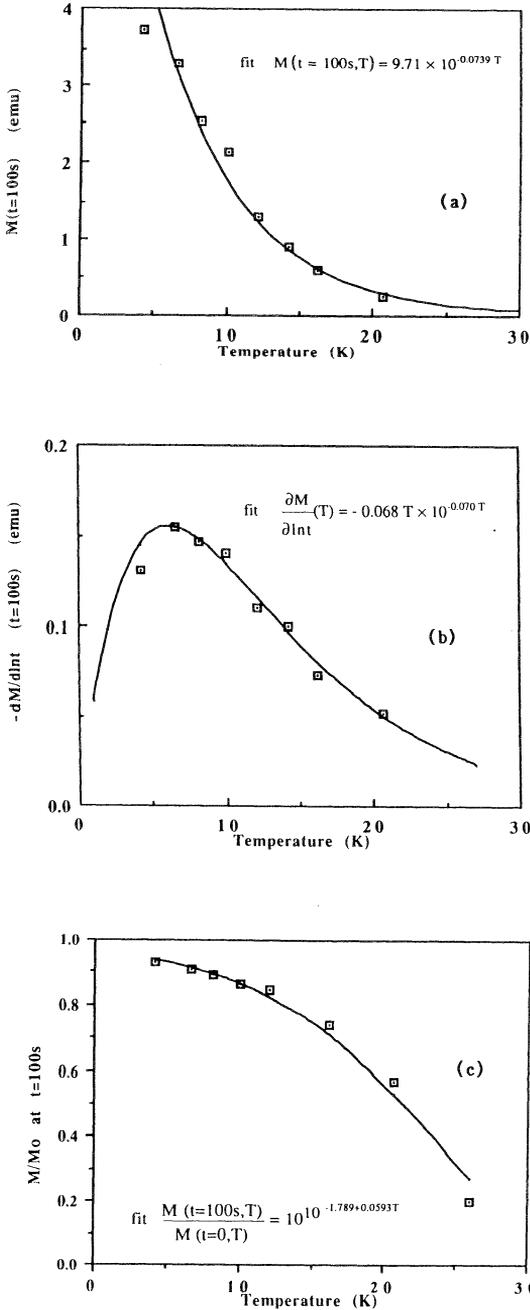


Fig. 3 Temperature dependence of M (a), $dM/d \ln t$ (b) and M/M_0 (c). All the data correspond to the time $t=100$ s.

このモデルは各物質の特徴をかなり良く反映しうるので、我々はこのモデルに基づいて実験結果を解析した。(3)式に代入するのに必要な $M-T$, $(dM/d \ln t)-T$, M/M_0-T に対する実験データとフィッティングカーブをそれぞれ Fig. 3(a)~(c) に示す。 $t=100$ s のデータを用いて解析している。これらを式(3)に代入してえられたポテンシャル分布を Fig. 4 に示す。比較のため Griessen らによる YBCO のデータも併記している。この図に見られるように、 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ におけるピンポテンシャルは低エネルギーに集中しており、 $U > 80$ meV のピンポテンシャルを持ち得ていないことがわかる。また $U \sim 0$ meV の低エネルギーのピンポテンシャルも多く存在しており、これは 4.2K の低温でもかなりの磁化緩和が見られることと対応している。 U の大きさそのものについては、一般に U と J_0 は密接に関連しているので⁷⁾、この小さな U ではたして 2×10^6 A/cm² (4.2K) という大きな J_0 ⁸⁾ を説明できるか議論の余地がある。この点については前述の松下らのモデル⁹⁾ を加味する必要があるかもしれない。しかしいずれにせよ Y-系、Bi-系に対して同じ解析を行うと、Bi-系は低エネルギーへの分布集中、高エネルギーのピン欠如という Y-系に見られない際だった特徴が現れる。これは CuO_2 面間相互作用が弱いという Bi-系に固有の特性に基づいていると考えられる^{8,9)}。なお、4.2K 応用についていえば、実際の動作電流密度 J を J_0 より低く設定すれば、上記の磁化緩和は酸化物内の電流密度分布に関わりなく、実用上問題ないレベルに抑えられることを付言しておく¹⁰⁻¹²⁾。

3.2 不可逆曲線

Fig. 5 に $M-H$ ヒステリシス曲線の測定例を示す。この図のデータはコンピューターに数値的に取り込んでいるので、ヒステリシスが小さくなる部分は拡大して精度良く処理することができる。我々は不可逆磁場 B_{irr} を磁化ヒステリシスが 1×10^{-4} emu より小さくなる境界の磁場として定義する。ビーンモデルによれば磁化ヒステリシス ΔM から次の式を用いて J_0 を計算することができる。

$$J_0 = 20 \cdot \frac{\Delta M \cdot \rho}{w \cdot d} \quad (4)$$

ここで ρ , w , d はそれぞれ単結晶の密度、質量、幅で

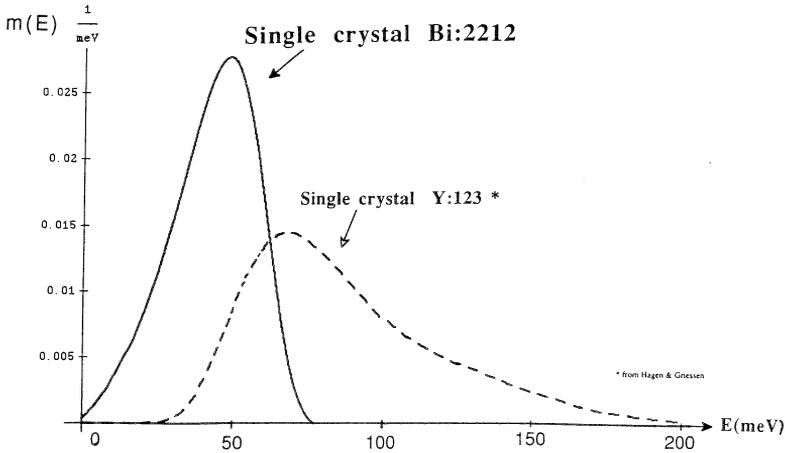


Fig. 4 Distribution of pinning potential. Solid curve corresponds to the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$ single crystal, The data for YBCO single crystal which are the quotation from Hagen and Griessen's paper are also shown by the broken line for comparison.

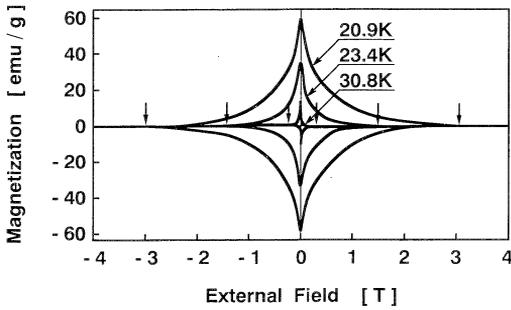


Fig. 5 Change of M-H hysteresis curves as a function of temperature.

ある。我々の試料に対する値 ($w=1.6 \text{ mg}$, $d=0.15 \text{ cm}$, $\rho=6.6 \text{ g/cm}^3$) を代入すると、前述の B_{irr} の定義は $J_c=55 \text{ A/cm}^2$ に相当する。こうして求めた B_{irr} の温度依存性は Fig. 6 に示すようになる。 B_{irr} は温度を上げていくとき、 $T \sim 20 \text{ K}$ から急激に低下する。マグネット作製時には磁力線は c -軸にほぼ垂直になり、条件はもっとゆるやかだが、マグネット辺縁部では磁場の c -軸方向成分が大きくなっていくことを考えると、1T クラスの 77K マグネット作製は、単純な工夫では対応できないとの認識が必要である¹³⁾。

B_{irr} の温度依存性については $1-T/T_c$ とのべき乗則がよく議論されている¹⁴⁾。

$$B_{irr} \propto [1 - T_r(B)/T_c(0)]^n \quad (5)$$

としたとき、Y-系等では $n \sim 3/2$ が報告されている¹⁴⁾。また Bi-系についても、磁場を c -軸に垂直に印加した

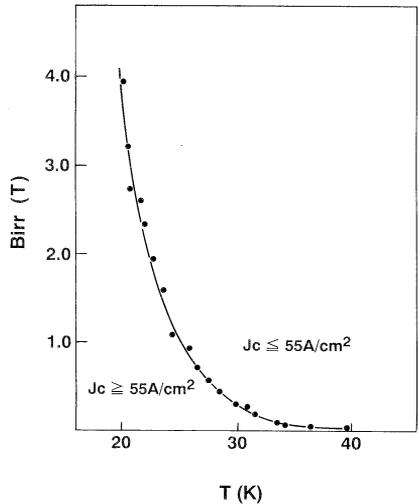


Fig. 6 Irreversibility field as a function of temperature.

とき、抵抗出現から求めた不可逆曲線は、 $n \sim 3/2$ になることが報告されている¹⁴⁾。磁場を c -軸方向に印加した Fig. 6 のデータは、これらとは全く異なる依存性を示す。 $T_c=86 \text{ K}$ を使って解析すると、Fig. 7 に示すように急激な立ち上がりは $n \sim 3/2$ では全く表現できずむしろ次式の指数関数でよく記述できる。

$$B_{irr} \propto \exp[23.3 \cdot ((T_c - T)/T_c)] \quad (5)$$

B_{irr} の温度依存性を示す Fig. 6 は、閃光によって提唱されている相図¹⁵⁾ と極めて良く対応していることから

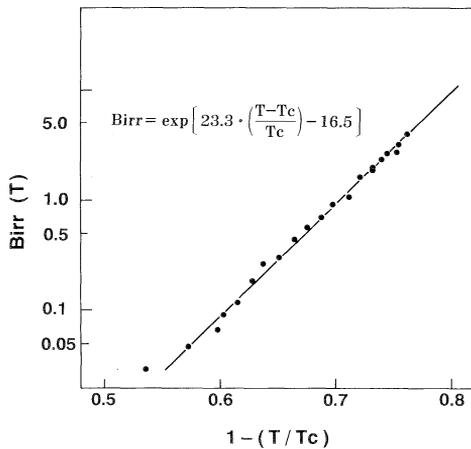


Fig. 7 Logarithm of irreversibility field as a function of $(T_c - T)/T_c$. Temperature dependence of irreversibility field is well described by exponential formula.

も、ピンポテンシャルの低エネルギー集中と磁場印加方向によって極端に異なる $B_{irr}-T$ の振舞いは、Bi-系超電導体の 2 次元特性に起因していると結論してよいであろう。

4. 結 言

TSFZ 法で育成した $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ 単結晶を用いて磁気特性を評価した。磁場が c -軸に平行な場合には、ピンポテンシャルは 40 meV 近傍にピークを持ち、低エネルギー側に集中した分布を持つ。また不可逆曲線は温度を高温側から下げていく時、20~25K で指数関数的に急激に立ち上がった。これらは Bi-系超電導体の強い 2 次元性に起因すると考えられる。したがって Bi-系超電導体の 77K マグネット応用等については、ピンセンターの導入と制御というブレイクスル

ーが必要である。

参 考 文 献

- 1) M. Ueyama, T. Hikata, T. Kato and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1384
- 2) K. Shibutani, T. Egi, S. Hayashi, R. Ogawa and Y. Kawate: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3371
- 3) I. Shigaki, K. Kitahama, K. Shibutani, S. Hayashi, R. Ogawa, Y. Kawate, T. Kawai, S. Kawai, M. Matsumoto and J. Shirafuji: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2013
- 4) D.O. Welch: IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 1133
- 5) T. Matsushita and E.S. Otabe: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L33
- 6) C.W. Hagen and R. Griessen: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2857
- 7) K. Yamafuji, T. Matsushita, T. Fujiyoshi and K. Toko: Adv. Cryog. Eng. Mater. 34 (1988) 707
- 8) S. Hayashi, K. Shibutani, I. Shigaki, R. Ogawa, Y. Kawate, V. Maret, K. Kitahama and S. Kawai: Physica C 174 (1991) 329
- 9) P.H. Kes, J. Arts, V.M. Vinokur and C.J. van der Beek: Phys. Rev. B 64 (1990) 1063
- 10) K. Shibutani, S. Hayashi, T. Egi, I. Shigaki, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Kitahama and S. Kawai: Proc. of ICMC'91
- 11) J.Z. Sun, B. Lairson, C.B. Eom, J. Bravman, T.H. Geballe: Science 247 (1990) 307
- 12) K. Yamafuji, Y. Mawatari and T. Fujiyoshi: Cryogenics 30 (1990) 310
- 13) K. Kadowaki, K. Togano, H. Maeda and J.J.M. Franse: Proc. of PCOS'91
- 14) Y. Xu and M. Suenaga: Phys. Rev. B 43 (1991) 5516
- 15) K. Kadowaki: Butsuri 46 (1991) 863