# 面内電気抵抗測定による Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>の渦糸状態の研究 Vortex state of Pb-substituted Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> studied by in-plane resistivity measurements

東北大·金研

岡本 大地, 工藤 一貴, 奥村 直幸, 西嵜 照和, 小林 典男 D. Okamoto, K. Kudo, N. Okumura, T. Nishizaki, N. Kobayashi Institute for Materials Research, Tohoku University

## 1. はじめに

高温超伝導体の実用化に向けて、不可逆磁場  $H_{irr}$ を 上昇させることは重要な意味を持つ。ここで、 $H_{irr}$ とは渦 糸がピン止めされる最大の磁場である。 $H_{irr}$ を上回る磁 場中では、渦糸が移動し、臨界電流密度  $J_c = 0$ とな る。

 $H_{irr}$ は、CuO2面内と面間の異方性の大きさを表す $\gamma$  (= ξ<sub>ab</sub> / ξ<sub>c</sub>; ξ<sub>ab</sub>、ξ<sub>c</sub> は、それぞれ、面内、面間コヒーレンス 長)を小さくする、あるいは、渦糸をピンするピン止め中 心を導入することで上昇する。前者としては、キャリアを ドープして超伝導体を過剰ドープ状態にする方法[1]や ブロック層の原子を置換する方法[2]、後者としては、不 純物や欠陥を導入する方法が一般的であるが、両者と もに、超伝導特性を抑制してしまうという問題を含んで いた。それに対し、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+6</sub>  $(Bi_{2,2-x}Pb_xSr_{1.8}CaCu_2O_{8+\delta}, x = 0.6)$ において、問題を克 服し得る Hirr 上昇機構が提唱されている。それは、 Bi(Pb)O 面上における変調構造相と非変調構造相のミ クロな相分離が、渦糸に対する効果的なピン止め中心 として機能するというものである[3]。この H<sub>irr</sub>の上昇機構 は、キャリア濃度に依存せず、また、超伝導転移温度 T。 を低下させることも無い。したがって、最適ドープ状態の 高温超伝導体に対して高い効果が期待されるので、変 調構造と非変調構造の相分離と Hirr の関係を詳細に調 べることは重要であると考えられる。

このような背景を踏まえ、我々は、変調構造と非変調 構造の相分離と Hirr の関係を調べるために、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (Bi<sub>2.12-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1.88</sub>CuO<sub>6+δ</sub>) を研究対象とした。 その理由の1つは、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+8</sub>が比較的低い Tcを持つため、印加可能な磁場中で Hirr 曲線の全体像 が得られるからである。もう1つの理由は、我々のグルー プが行った STM 実験[4,5,6]により、Bi(Pb)O 面の構造 の詳細な Pb 依存性が明らかになっているためである。 この系のBi(Pb)O面は、x < 0.27で一様な変調構造を示 し、xを増加させると、x=0.27、0.32付近で変調構造相 と非変調構造相へミクロに相分離する。相分離は網目 状であり、変調構造相は網糸の領域、非変調構造相は 網の目の領域を占める。非変調構造相はxを大きくする につれ拡大していき、x=0.37に達すると、Bi(Pb)O面は 一様に非変調構造相に転じる。このように、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> では、Pb 置換量を増やすにつれ、 Bi(Pb)O 面が、一様な変調構造からミクロな相分離状態 を経由し一様な非変調構造相へと系統的に変化してい くので、Hirrに対する Bi(Pb)O 面の構造の効果の全貌を 明らかにすることが出来る。それに対し、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+6</sub>では、相分離を示す単結晶を作成する

ことは可能だが、Pb 置換量を増加させ、一様な非変調構造を示す単結晶を作製することは難しい。

そこで、我々は、Pb濃度を系統的に変化させた Pb 置 換  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ 単結晶を作製し、熱処理して  $T_c$ を同じ 値に揃えた後、c軸方向に印加した最大 15T の磁場中 で面内電気抵抗の温度依存性を測定して、Hirr の温度 依存性 · Pb 依存性を調べた。Hirr は、超伝導体にお いて磁化曲線のヒステリシスが始まる磁場であり、 渦糸のピン止めが外れる最小磁場である。ピン止め が外れるときに有限の電気抵抗が発生することから、 電気抵抗が磁場中で零から有限に移り変わるときの 温度を Tirr と定義すると、そのときに印加している 磁場を、温度 Tim における不可逆磁場 Him(Tim)として 求めることが出来る。したがって、T。を同じ値に揃 えた、様々な Pb 濃度の Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+6</sub>に対し、磁場中 面内電気抵抗測定を行えば、Tcの差に起因する Hirr への影響を考慮せずに、Hirrに対する Pb の効果を純 粋に議論できる。

#### 2. 実験

浮遊帯域溶融法により、様々な Pb 濃度の Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+8</sub> (Bi<sub>2.12-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1.88</sub>CuO<sub>6+8</sub>)単結晶を育成した [7]。育成した単結晶は、背面ラウエ法によって結晶軸 の方向を決定し、また、粉末X線回折によって単相であ ることを確かめた。さらに、誘導結合プラズマ分光分析 (ICP)とX線マイクロアナリシス(EPMA)によって組成を評 価し、 $Bi_{1.94}Pb_{0.18}Sr_{1.88}CuO_{6+\delta}$ 、 $Bi_{1.84}Pb_{0.27}Sr_{1.90}CuO_{6+\delta}$ 、 Bi1.75Pb0.32Sr1.91CuO6+8、Bi1.79Pb0.37Sr1.86CuO6+8と決定し た。これ以降これらの試料を Pb 組成比に基づいて、 x = 0.18、0.27、0.32、0.37と表記する。なお、今回 の実験に使用する試料は、Bi(Pb)O 面の構造の Pb 依 存性を調べた STM 実験 [4,5,6]と同一バッチの試料 である。面内電気抵抗を測定するために、各試料を 2.0×1.0×0.020-0.040 mm<sup>3</sup>の薄板状に切り、さらに、 T<sub>c</sub>を同じ値に揃えるため、熱処理して酸素量を調整 した。熱処理条件は、x=0.27、0.32、0.37に対して、 Ar 1 atm 雰囲気中 650℃48 時間とし、一方、x=0.18 は、as grown のままとした。これらは、測定に適した 小さい水に調整するため(大きな Hirrを得るため)の条件、 すなわち全て過剰ドープとなる条件である。その後、 SQUID 磁束計で帯磁率の温度依存性を測定して Te を求め、さらに、直流四端子法で面内電気抵抗を測 定した。電気抵抗の測定は、1.6 K-300 K の温度範 囲において、c 軸に平行な磁場中で測定した。磁場 は、超伝導マグネットを用い、最大15Tまで印加 した。



Fig. 1 Temperature dependence of the magnetic susceptibility  $\chi$  in Bi<sub>1.94</sub>Pb<sub>0.18</sub>Sr<sub>1.88</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.18), Bi<sub>1.84</sub>Pb<sub>0.27</sub>Sr<sub>1.90</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.27), Bi<sub>1.75</sub>Pb<sub>0.32</sub>Sr<sub>1.91</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.32), Bi<sub>1.79</sub>Pb<sub>0.37</sub>Sr<sub>1.86</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.37). The demagnetization correction was performed using the ellipsoidal approximation.

Fig. 2 (a)-(d) Temperature dependence of the in-plane electrical resistivity  $\rho_{ab}$ in Bi<sub>1.94</sub>Pb<sub>0.18</sub>Sr<sub>1.88</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.18), Bi<sub>1.84</sub>Pb<sub>0.27</sub>Sr<sub>1.90</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.27), Bi<sub>1.75</sub>Pb<sub>0.32</sub>Sr<sub>1.91</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.32) and Bi<sub>1.79</sub>Pb<sub>0.37</sub>Sr<sub>1.86</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (x = 0.37). Magnetic fields were applied up to 15 T parallel to the c-axis. Current densities were 0.0475, 0.2560, 0.2443, 0.0262 A/cm<sup>2</sup> for x=0.18, 0.27, 0.32 and 0.37, respectively. (e)-(h) Those on a semi-logarithmic scale. Broken horizontal lines indicate resistive levels of  $1.5 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  and  $1.5 \times 10^{-4}$  mΩcm, respectively.

### 3. 実験結果と考察

Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+8</sub> (x = 0.18、0.27、0.32、0.37) の、帯磁率の温度依存性を Fig. 1 に示す。帯磁率に は、偏平楕円板近似による反磁場補正を施してある。 Fig. 1 のとおり、全ての試料が  $T_c \sim 9$  K で超伝導転 移を起こす。

Fig. 2 に、磁場中で測定した面内電気抵抗率 $\rho_{ab}$ の 温度依存性を示す。零磁場で 8.5 K であった  $T_c$ は、 印加磁場を大きくするにつれて小さくなり、高磁場域で は 1.6 K まで冷却しても超伝導転移が検出されなくなっ た。したがって Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+8</sub>の  $H_{irr}$ を調べるため に必要な印加磁場は、15 T までで十分であると判断で きる。ここで、 $T_{irr} \varepsilon$ 、 $\rho_{ab}(T)$ 曲線がノイズレベルの中心 (Fig. 2 (e)-(h)破線)を横切る温度と定義する。Fig. 2 から $T_{irr}(H_{irr})$ を見積もり、 $H_{irr}$ の温度依存性を求めた結 果をFig. 3 に示した。Fig. 3 に示すとおり、どのxに対し ても、 $H_{irr}$ は、温度が下がるにつれて単調に増加してい る。この温度依存性は、Pb を置換していない Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+8</sub>と同様である[8]。一方、ここで注目すべき は、 $H_{irr}$ のx依存性が非単調なことである。Fig. 3 の挿入 図に示すように、xを増やしていくと、 $H_{irr}$ はx  $\leq$  0.27で 大きくなるがx > 0.27では逆に小さくなる。この結果は、x = 0.27-0.32 付近で $H_{irr}$ が増大することを示している。こ の増大は全ての温度域で現れているが、特に低温域で 顕著となる。その理由は、渦糸に対する熱揺らぎの影響



Fig. 3 Temperature dependence of the irreversibility field  $H_{\rm irr}$ in  $Bi_{1.94}Pb_{0.18}Sr_{1.88}CuO_{6+\delta}$ 0.18)*(x* =  $Bi_{1.84}Pb_{0.27}Sr_{1.90}CuO_{6+\delta}$ = 0.27)*(x*  $Bi_{1.75}Pb_{0.32}Sr_{1.91}CuO_{6+\delta}$ = 0.32)(*x*  $Bi_{1,79}Pb_{0,37}Sr_{1,86}CuO_{6+\delta}$  (x = 0.37). Magnetic fields were applied parallel to the c-axis. Each error bar is derived from the estimation of  $T_{irr}(H_{irr})$ . The inset shows x dependence of  $H_{\rm irr}$  in these samples.

が抑えられるためと考えられる。

単にBiがPbで置き換わるだけと考えると、xを増加さ せるにつれ Hirr は単調に増加あるいは単調に減少する と予想されるが、実際に得られた Hirr の Pb 濃度依存性 は非単調であった。したがって、x = 0.27-0.32 付近に、 Hirr を最大にする新たな効果が出現すると考えるべきで ある。その有力な候補は、Bi(Pb)面の劇的な構造変化 [4,5,6]であろう。なぜなら、x = 0.27、0.32 のように、 Bi(Pb)O 面が変調構造相と非変調構造相にミクロ相分 離している場合は、CuO2 面上の超伝導凝縮エネル ギーもそれに応じて空間的に不均一になり、そのエネル ギー差がピン止め効果を発揮すると考えられるからであ る。一方、x=0.18やx=0.37のように、一様な変調構造 あるいは一様な非変調構造の場合は、CuO2 面上にピ ン止め中心が形成されない。背景で述べたように、Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+6</sub>でも H<sub>irr</sub>の増大が報告されている が、相分離との関係は必ずしも明らかとなっていなかっ た。本研究で観測した Pb 置換量に対する Hirr の非単調 な変化は、Bi 系銅酸化物高温超伝導体において、変 調構造相と非変調構造相のミクロな相分離が CuO2 面に 効果的なピン止め中心を形成し、Hirrを増強することを 確立した結果と言える。

# 4. まとめ

Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (Bi<sub>2.12-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1.88</sub>CuO<sub>6+δ</sub>)におけ る不可逆磁場 Hirr の Pb 濃度依存性を調べるため、様々 なxに対しc軸に平行な最大15Tの磁場中で面内電 気抵抗の温度依存性を測定した。その結果、xを増やし ていくと、 $H_{\rm irr}$ は、 $x \leq 0.27$ で大きくなり、x > 0.27では、 逆に小さくなることが分かった。これは、 $H_{irr}$ が x =0.27-0.32 付近で増大していることを示している。その起 源として有力なのは、Bi(Pb)O 面における変調構造相と 非変調構造相のミクロな相分離であり、その相分離に よって、x = 0.27、0.32 では、CuO2 面の超伝導凝縮エネ ルギーにも差が生まれ、効果的なピン止め中心を形成 している可能性が高い。一方、x = 0.18、0.37のように、 Bi(Pb)O 面が一様に変調構造あるいは非変調構造を示 す場合は、CuO2面内に超伝導凝縮エネルギーの差は 生まれず、ピン止め効果は得られないと考えられる。以 上、本研究では、HirrとBi(Pb)O面の構造の関係を系統 的に調べ、ミクロな相分離状態で特異的に Hirr が上昇 することを明らかにした。

#### 参考文献

- K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li, M. Suenaga, Physica C 235-240 (1994) 2775.
- [2] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, J. Shimoyama, K. Kishio, Phys. Rev. B 53 (1996) 14647.
- [3] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, M. Takano, Science 276 (1997) 770.
- [4] T. Nishizaki, K. Kudo, N. Okumura, N. Kobayashi, Physica C 460-462 (2007) 156.
- [5] K. Kudo, T. Nishizaki, N. Okumura, N. Kobayashi, Physica C 460-462 (2007) 948.
- [6] K. Kudo, T. Nishizaki, N. Okumura, N. Kobayashi, Physica C 463-465 (2007) 40.
- [7] K. Kudo, Y. Miyoshi, T. Sasaki, T. Nishizaki, N. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 124710.
- [8] A. Morello, A. G. M. Jansen, R. S. Gonnelli, S. I. Vedeneev, Phys. Rev. B 61 (2000) 9113.