磁束密度分布による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の結晶性の評価

Characterization of Crystallization in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
Single Crystals Using Flux Density Distribution

久保知也*・横山侑子・岡 邦彦・河 東漢・荒井敏彦*・西原美一

電子技術総合研究所, 茨城県つくば市梅園 1-1-4 (☎305)

*明治大学理工学部, 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 (☎214)

T. Kubo*, Y. Yokoyama, K. Oka, D. H. Ha, S. Arai* and Y. Nishihara

Electrotechnical Lab., 1-1-4 Umezono, Tsukuba 305

*School of Science and Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214

The flux density distributions of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals were observed in the flux penetration process by a magneto-optical method using iron garnet films. For specimens with thicknesses of more than $100\mu\text{m}$, homogeneous flux penetration was observed. The flux penetration of specimens with thicknesses of less than $30\mu\text{m}$ was inhomogeneous. This inhomogeneity was caused by the crack, the low angle grain boundary, and so on. In the specimens with thicknesses of less than $30\mu\text{m}$, it was difficult to obtain areas larger than $2\times 2\text{mm}^2$ with homogeneous flux penetration. We constructed the image processing system, calculated the value of the flux density by using the system and the value of the critical current density from the flux density distribution.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystal, flux density distribution, critical current density

1. ま え が き

臨界電流密度 (J_c) の評価は磁化測定による解析あるいは四端子法による抵抗測定などで一般に行われている。しかし、試料における局所的なピン止めのばらつきや印加磁場に対する優先的な磁束の侵入などは、磁化測定などからは得ることができない。磁場中における超伝導体の磁束密度分布の直接観察は、試料を局所的に評価でき、試料の均一性や J_c の評価など有益な情報を得ることができる^{1)~3)}。

磁束密度分布の直接観察は、超伝導体の上にフェラデー回転角の大きい磁性膜を置き、その偏光角の変化を偏光顕微鏡により観察することにより行われる。

本論文では、磁性膜として鉄ガーネット膜を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の磁束侵入過程における磁束密度分布を観察することにより結晶性の評価を行い、さら

に画像解析装置を試作し、磁束密度分布から J_c を求めた。

2. 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶は溶媒移動溶融法により以下の手順で作製した⁴⁾。酸化物原料粉末 (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO) を、原料棒として $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の組成に溶媒棒として $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.5}\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_{8+\delta}$ の組成に、それぞれ混合し、大気中 810°C で 12 時間仮焼成した。原料棒はこの仮焼粉をよく混合した後、円筒形にプレスし、大気中 850°C で 62 時間焼結し作製した。溶媒棒も同じ条件で 12 時間焼結し作製した。あらかじめ作製した種結晶と原料棒との間に溶媒棒をはさみ、赤外線集中加熱炉を用いて種結晶に結晶を a 軸成長させた。得られた単結晶を切断および劈開により厚さが 1 mm 程度の板状 (面 $\perp c$ 軸) とした後、その中から表面が広範囲に均一な金属光沢を持つものを選んだ。これを粘着テープなどを用いて劈開して厚さ 10~300 μm の板状単結晶を得た。円板状試料の成型には、板状単結晶の上に銅製の円板 (直径 1~2 mm) を置き、上からアルミナ粉を吹き付けるサンドブラスト法を用いた。

円板状超伝導試料の磁束密度分布は、試料の上に鉄ガーネット膜を置き、これらを電磁石とクライオスタットを備えた偏光顕微鏡にセットし、ガーネット膜の磁区模様の変化を通して観察した⁵⁾。磁場は試料面 (c 面) に垂直に印加した。観察により得られた磁区模様を画像解析装置を用いて磁場の値に換算した。

鉄ガーネット膜として飽和磁場 (H_s) の異なる 2 枚の膜 (I 膜および II 膜) を用いた。これらは共に LPE 法で作製した厚さが数 μm 程度の膜で、保磁力が小さく、磁区幅が 2~3 μm の縞状磁区を有するものである。I 膜 ($\text{Y}_{2.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{3.9}\text{Ga}_{1.1}\text{O}_{12}$) は $H_s=320\text{ Oe}$, $4\pi M_s=480\text{ G}$ で

あり、II 膜 ($\text{Y}_{2.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_4\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{12}$) は $H_s = 470$ Oe, $4\pi M_s = 640$ G である.)

磁化測定は SQUID 磁束計により、10~70 K の温度範囲で磁束密度分布の測定と同様に、試料面と垂直に磁場を印加して行った。

3. 磁束密度分布の画像処理による解析

垂直磁化膜であるガーネット膜は磁場が印加されていないときには、上向きと下向きそれぞれの方向の磁化を持つ磁区の面積は等しくなる。膜面に垂直に磁場を印加すると、印加磁場方向の磁化を持つ磁区幅が広がり逆方向の磁区幅はわずかに狭くなる。偏光顕微鏡で磁化方向の変化は白と黒の面積の増減として観察される。このため、ガーネット膜の磁区模様の白と黒の面積比から磁場の大きさを見積ることができる。超伝導体の磁束密度は、超伝導体の上に置いたガーネット膜の磁区模様をビデオカメラを介して画像処理装置に取り込み磁区模様の白と黒の面積比から以下の手順により求めた。

(1) 画像処理を行うには、得られた画像を白と黒だけの画像 (2 値化画像) にする必要がある。そこでガーネット膜の磁区模様全体における輝度の分布を画像処理装置によって求める。得られた輝度分布に白と黒の境界 (しきい値) を決める。このしきい値として零磁場でガーネット膜の白と黒の面積比が等しくなるような値を決める。

(2) ガーネット膜のみを偏光顕微鏡にセットし、測定温度において、各印加磁場に対するガーネット膜の磁区模様を 2 値化画像にして白と黒の面積比を求める。この面積比から、磁場の大きさを求める校正曲線を作る。

(3) ガーネット膜を超伝導体試料の上に置き、零磁場で測定温度に冷却した後、磁場を印加し、各印加磁場における磁区模様の画像を採録する。

(4) 採録した画像に対して (1) の方法で 2 値化を行う。しきい値として、超伝導体の影響を受けてない場所でのガーネット膜の磁区模様の白と黒の面積比が、印加磁場に対応した面積比となるような値を選ぶ。

(5) 2 値化画像に対し、試料の中心から一定の円弧幅内の白と黒の面積比を求める。それぞれの領域の白と黒の面積比を校正曲線を用いて磁場に換算し、超伝導体の磁束密度の値を得る。

4. 磁束密度分布の観察

鏡面を示す単結晶体を 10~300 μm の種々の厚さに劈開し、磁束密度分布を観察した。その結果、厚い試料においては磁束の侵入はほぼ均一であったが、試料の厚

Fig. 1 (a) Polarized light optical micrograph of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ single crystal surface with a thickness of 30 μm . (b) Stripe domain patterns of the iron garnet film on the sample at 15 K with fields increasing up to 400 Oe after zero field cooling.

さが薄くなるにつれて不均一になる傾向を示した。

Fig. 1(a) に厚さが約 30 μm の四角形の試料表面の顕微鏡写真および、(b) にこの試料を零磁場で 15 K まで冷却後、磁場を 400 Oe 印加した時の試料の上のガーネット膜 (I 膜) の磁区模様を示す。(a) より試料面には、種々の欠陥があることが分かる。欠陥の形状および磁束の侵入のようすより、これらの欠陥は図に示した A~D の四つに大別できる。(b) に示した磁区模様において、欠陥 A および B の位置における磁束の優先的な侵入は見られない。温度を 30 K に上げて同様の観察を行ったが、欠陥 A および B の位置での優先的な侵入は見られなかった。これらのことから、欠陥 A および B は表面層に限ったものであると考えられる。欠陥の形状と併せて、欠陥 A は劈開による段差であると考えられる。欠陥 C は磁束の侵入が極めて大きいこと、および欠陥の形状からクラックであると思われる。線状の欠陥 D は表面の観察 (a) においてこの線を境に反射率がわずかに異なること、磁区模様の観察 (b) において磁束の優先的な侵入が小さいことから、結晶方位がこの線を境にわずかにずれて

Fig. 2 Stripe domain patterns of the iron garnet film on the sample with a thickness of 10 μm at 15 K with increasing fields after zero field cooling.

いるものと考えられる。

欠陥による磁束の優先的侵入の存在は磁束侵入距離から J_c の値を見積るのには好ましくない。しかし、クラックや段差のない $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 程度の面積の試料を得ることはできるが、結晶方位のずれと思われる欠陥 D を持たない試料を得ることはむずかしかった。

磁束密度分布より単結晶の J_c の値を求めるために板状試料 ($4 \times 6 \times 0.5 \text{ mm}^3$) から直径 1.5 mm で厚さ 10 μm の円板状試料をサンドブラスト法により得た。零磁場中で 15 K まで冷却後、磁場を印加したときの円板状試料の上に置いたガーネット膜 (II 膜) の磁区模様を Fig. 2 に示す。(この図において縦に走る直線は写真のつなぎ目である。) Fig. 2 より、磁束は試料端より中心に向かってほぼ均一に侵入していることが分かる。しかし、試料の中心付近に曲線状の磁束の優先的な侵入 (図中の矢印) が見られる。試料面の観察と磁束の侵入のよ

Fig. 3 Flux density distribution calculated by image processing from the domain patterns at various values of H_{ex} for the sample. The inset shows the magnetic field dependence of the flux penetration distance, where R and r are the radius of the sample and the distance from the center, respectively.

うすから、これは Fig. 1 で示した欠陥 D と同じものである。

Fig. 3 に Fig. 2 で示した磁区模様の画像解析により得た超伝導体の磁束密度分布を示す。図における横軸は、試料半径 R で規格化した中心からの距離である。解析は磁束の優先的な侵入の場所を避けて行った。この図において、470 G で磁束密度が飽和して見えるのは、用いたガーネット膜の飽和磁場による。図には磁束の侵入距離の磁場依存性を挿入した。磁束の侵入距離は試料表面での磁束密度の値が 0 から立ち上がり始めた位置を磁束侵入の先端として求めた。

5. Bean モデルを用いた磁束密度分布の解析

Bean モデル⁶⁾を厚さのある円板状試料に適用し、磁束侵入過程における磁束密度分布から J_c を求めるには、磁束が十分に侵入した状態における磁場勾配から見積する方法と、磁束の侵入距離から見積する方法がある^{1), 7)}。Fig. 3 に示したように、この試料では 15 K において印加磁場 600 Oe での磁束の侵入距離は半径の約 20% 程度と小さいため、磁束の侵入距離から J_c の値を見積った。得られた J_c の値は印加磁場 200~700 Oe においてほぼ一定 ($1.5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$) の値を示した。

Fig. 4 に磁束の侵入距離から見積った値と磁化履歴曲線から得られる残留磁化の値 (M_r) から Bean モデル

Fig. 4 Temperature dependence of J_c estimated from the flux penetration distance for the sample with a thickness of $10\mu\text{m}$, and that of J_c estimated from the remanent magnetization M_r , using the Bean's model, is also shown.

($J_c = 30M_r/R$) より見積った J_c の値を示す。図より磁束の侵入より見積った J_c の値と磁化測定から得られる J_c の値は、ほぼ同じ値を示している。磁束密度分布から求めた J_c の値も磁化測定より求めた値も共に Bean モデルを適用したものであるから均一な試料であれば同じ値となるはずである。しかし、磁束密度分布からの解析は磁束の不均一な侵入の部分を避けて解析したものである。 J_c の値がほぼ同じ値を示したことは、Fig. 2 で見られた曲線状の磁束の侵入による J_c の値への寄与が、試料全体における平均の J_c の値には影響を及ぼすほどのもの

のではないことを意味している。

6. あとがき

酸化物超伝導体の機構解明を目指した研究には良質の大型単結晶が不可欠である。Y 系, Bi 系超伝導体については、発見された当初から、単結晶の育成が精力的に行われている。単結晶の評価方法としては結晶の大きさ、粉末 X 線回折による異相の有無、ラウエ法による配向性、組成の均一性、STM による表面状態の観察などが主に行われている。ここで行ったガーネット膜を用いた磁束密度分布の観察による結晶性の評価は、試料全体のマクロな結晶性の評価には最適であり、デコレイション法や電子線ホログラフィー法のようなミクロな評価と併せて、材料の品質検査への応用として、重要な位置を占めるものであると思われる。

文 献

- 1) Y. Yokoyama, Y. Suzuki, Y. Hasumi, H. Obara and S. Yoshida: *Physica C*, **185**, 2289 (1991).
- 2) Y. Yokoyama, T. Kubo, H. Sakai, Y. Suzuki and S. Yoshida: *Physica C*, **197**, 95 (1992).
- 3) Y. Yokoyama, Y. Nakagawa, M. Umeda, T. Kubo, Y. Suzuki and S. Yoshida: *Advances in Superconductivity V*, p. 533 (1992).
- 4) D. H. Ha, K. Oka, F. Iga and Y. Nishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L778 (1993).
- 5) S. Gotoh and N. Koshizuka: *Physica C*, **176**, 300 (1991).
- 6) C. P. Bean: *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 2503 (1962).
- 7) 久保知也, 横山侑子, 鈴木義茂, 荒井被彦: 日本応用磁気学会誌, **17**, 609 (1993).

1993 年 10 月 13 日受理, 1994 年 1 月 28 日採録