

# ナノ構造制御した RE-Ba-Cu-O 超伝導薄膜の強磁場中における超伝導特性 Superconducting transport properties in high magnetic fields of nano-structured RE-Ba-Cu-O superconducting films

一野祐亮<sup>1</sup>, 澤野友祐<sup>1</sup>, 鶴田彰宏<sup>1</sup>, 吉田 隆<sup>1</sup>, 淡路 智<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大・工, <sup>2</sup>東北大・金研.

Y. Ichino<sup>1</sup>, Y. Sawano<sup>1</sup>, A. Tsuruta<sup>1</sup>, Y. Yoshida<sup>1</sup> and S. Awaji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Nagoya University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

## 1. はじめに

RE-Ba-Cu-O 超伝導線材の開発が日米を中心に活発に行われている。この超伝導線材を用いた応用の多くはコイルによる強磁場発生である。そのため、強磁場中で高い超伝導特性を示す材料の開発が重要である。RE-Ba-Cu-O は結晶構造に起因して、磁場の印加方向に対する臨界電流密度( $J_c$ )の異方性が大きい、コイル化の際にはコイル端部で様々な方向の磁場が線材に印加されるため、 $J_c$  の異方性を小さくする必要がある。つまり、強磁場中で高い超伝導特性かつ磁場に対して等方的な超伝導特性が求められる。また、超伝導機器は十分な安定化マージンを取るために、超伝導転移温度より十分低温で動作させることも想定されているため、低温・強磁場中における超伝導特性を明らかにする事も重要である。

様々なグループによって、BaZrO<sub>3</sub> や BaSnO<sub>3</sub> などの BaMO<sub>3</sub> (BMO, M=Zr, Snなど)が RE-Ba-Cu-O 薄膜中でナノロッド状に自己組織化し、磁束線を強力にピンニングすることが報告されている[2-5]。特に近年、Tobita らによって Gd-Ba-Cu-O 薄膜中に導入した BaHfO<sub>3</sub> (BHO) が人工磁束ピンニング点(APC)材料として優れた磁束ピンニング特性を示すことが報告された[6]。また、我々の研究グループはこれまで、低温成膜法(LTG 法)などの高品質薄膜作製技術(例えば[1]など)を開発し、高品質な RE-Ba-Cu-O 薄膜を作製する技術を有している。そこで、本課題では、RE-Ba-Cu-O 膜のナノレベル微細構造制御や自己組織化化合物材料の添加によって APC を導入し、量子化磁束線の運動を抑制することで RE-Ba-Cu-O 膜の強磁場中における臨界電流密度を向上させることを目的に検討を行ってきた。

特に本年度は、Sm-Ba-Cu-O 超伝導薄膜に BHO を導入することで劇的な磁場中  $J_c$  の向上が見られたことから、BHO 添加 Sm-Ba-Cu-O 薄膜の超伝導特性について報告する。

## 2. 実験方法

BHO を添加した Sm-Ba-Cu-O 薄膜は KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着法(PLD 法)によって LaAlO<sub>3</sub> (100)単結晶基板上に作製した。レーザー繰り返し周波数は 10 Hz、レーザーエネルギー密度波 2.0 J/cm<sup>2</sup>、ターゲット-基板間距離は 70 mm とした。成膜時の酸素圧力は 0.4 Torr、ヒーター温度は 960°C で一定とした。Sm-Ba-Cu-O 薄膜への BHO 添加方法と

して、ターゲット交換法(ALT 法)を用いた。ALT 法では、無添加 Sm-Ba-Cu-O 焼結体と BHO 焼結体をターゲットとし、成膜時においてこれらのターゲットに交互にレーザーを照射することで、基板上で Sm-Ba-Cu-O と BHO を混合、結晶成長させる手法である。二つのターゲットに照射するレーザーパルス数を変化させることで任意の添加量に制御することができる。ただし、二種類の物質を十分に混合させるために、Sm-Ba-Cu-O が 1 分子層できるパルス数(数十パルス)に対して BHO が所望の添加量になるようにパルス数を制御している。

作製した試料の配向性、結晶構造などの結晶性は X 線回折法、微細構造は透過型電子顕微鏡(TEM)で評価した。試料中の BHO 添加量は走査型電子顕微鏡に付随したエネルギー分散型 X 線分光機を用いて測定した。本研究では、BHO 添加量を 3.7 vol.% で一定とした。超伝導転移温度( $T_c$ )と臨界電流密度( $J_c$ )は PPMS を用いて直流四端子法によって評価した。特に、強磁場、低温中の超伝導特性は東北大・金研の 20 T 超伝導マグネットを用いて測定した。 $T_c$  は電流密度 25 A/cm<sup>2</sup> を流した際に抵抗率が 0.1  $\mu\Omega\text{cm}$  となる温度、そして  $J_c$  は  $I$ - $V$  カーブを測定し、1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  の電場が生じた電流密度で定義した。試料の膜厚は誘導結合プラズマ発光分光分析によって測定し、本研究では 360 nm 程度であった。

## 3. 実験結果および考察

無添加 Sm-Ba-Cu-O 薄膜と 3.7 vol.% BHO 添加 Sm-Ba-Cu-O 薄膜を作製し、種々の特性を評価した。作製した試料はどちらも  $c$  軸配向と基板面内に対して 4 回対称をしていることを確認した。 $T_c$  および 77 K の自己磁場下における  $J_c^{\text{self}}$  は、Table 1 の通りである。表より、 $T_c$  はほぼ同じであるが、 $J_c^{\text{self}}$  に関しては大幅な向上が見られた。後に示すが、BHO 添加試料内には BHO ナノロッドが成長していることから、これらナノロッドが自己磁場をピン止めた結果、 $J_c^{\text{self}}$  が向上した可能性も考えられるが、現状ではこの  $J_c^{\text{self}}$  の向上に関しての詳細は不明である。また、BMO 添加 RE-Ba-Cu-O 薄膜に関する他のグループの報告では、数 vol.% の BMO を添加す

Table 1 Sample data of Sm-Ba-Cu-O thin films.

sample	$T_c$ [K]	$J_c^{\text{self}}$ [MA/cm <sup>2</sup> ]@ 77 K
Pure Sm-Ba-Cu-O	92.4	2.6
BHO+Sm-Ba-Cu-O	92.3	6.2

ることで  $T_c$  が低下する事が報告されている(例えば, [7], [8])。しかし, 本報告ではそのような  $T_c$  の低下は見られなかった。現在, BHO 添加量に対する超伝導特性の変化について評価中であるが, 少なくとも 5 vol.% 程度添加しても  $T_c$  は 92 K を下回っていない。これが BHO の特長であるのか, あるいは BHO 添加方法である ALT 法の特長であるのか現状では明らかではなく, 今後の課題である。

Fig. 1 に様々な温度下で測定した磁場中の  $J_c$  を示す。図より, それぞれの温度において, 白抜きシンボルで示した無添加試料と比較して黒塗りシンボルで示した BHO 添加試料の方が  $J_c$  が高いことがわかった。また, BHO 添加試料の  $J_c$  を 4.2 K における Nb-Ti の  $J_c$  [9] と比較すると, 77 K では 6 T 以下の磁場中で Nb-Ti を上回ったが, 65 K 以下の低温では今回測定し

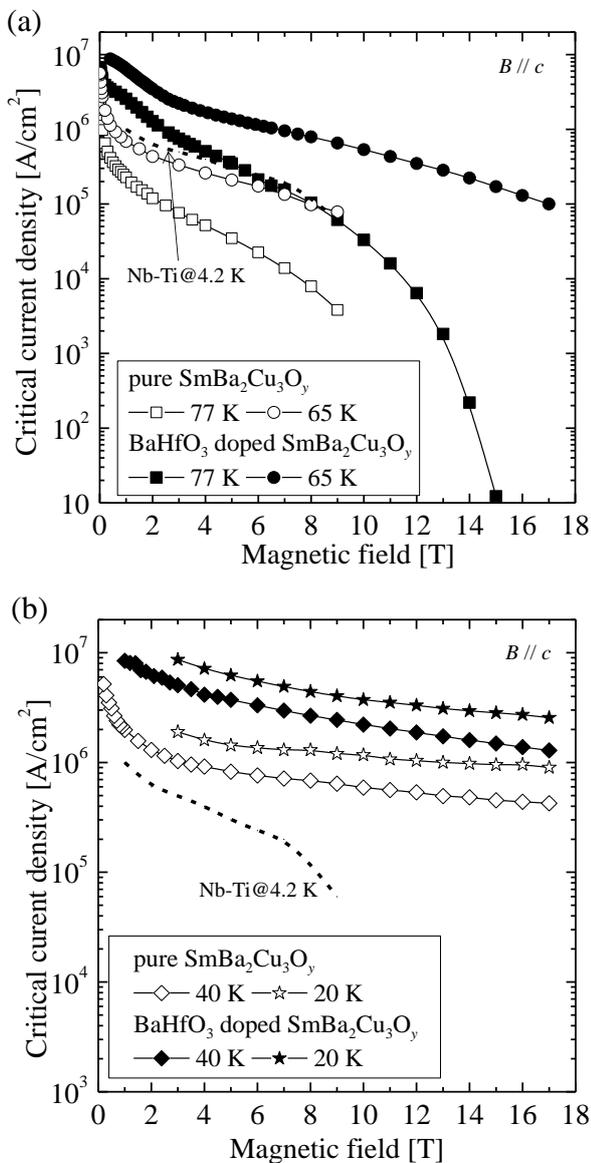


Fig. 1 Magnetic field dependence of  $J_c$  in various temperatures. (a) 77 K, 65 K, (b) 40 K and 20 K. For comparison,  $J_c$  data of Nb-Ti at 4.2 K were also plotted by broken lines in both figures [9].

たすべての磁場下で Nb-Ti の  $J_c$  を上回った。特に 40 K 以下の温度では 17 T の強磁場下でも  $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$  以上の  $J_c$  を保った。

次に磁束ピン止め力の異方性を調べるために, 磁場印加角度に対する  $J_c$  の変化を測定した。Fig. 2 に 77 K, 1 T における磁場印加角度に対する  $J_c$  を示す。この図から, BHO 添加試料では全体的に  $J_c$  が高いことに加えて, 特に  $B \parallel c$  方向に磁場が印加された場合に顕著に高い  $J_c$  を示すことがわかった。これは, Sm-Ba-Cu-O の  $c$  軸方向になんらかの APC が導入されていることを示している。このような  $J_c$  の磁場印加角度依存性は BMO ナノロッドが自己組織化した RE-Ba-Cu-O 薄膜試料で多くの報告があることから, 本研究でも Sm-Ba-Cu-O 薄膜中で BHO が自己組織化していることが予想される。

BHO 添加 Sm-Ba-Cu-O 薄膜の微細構造を断面 TEM によって観察した。Fig. 3 に断面 TEM 像を示す。図から, Sm-Ba-Cu-O の  $c$  軸方向に沿って基板界面から膜表面までまっすぐに BHO ナノロッドが成長していることが確認され, このナノロッドの平均直径は 13.5 nm であった。ここでは示していないが平面 TEM 像からこれらのナノロッドの数密度は  $708 \mu\text{m}^{-2}$  であった。この数密度は 1.47 T のマッチングフィールドに相当する。

超伝導体中に侵入した量子化磁束線の断面サイズはコヒーレンス長の 2 倍程度であるため, APC のサイズはコヒーレンス長の 2 倍と同程度で, かつ, 高密度であるほどピン止め力は強くなると考えられる。また, コヒーレンス長  $\xi(T)$  は,  $\xi(T) = \xi_0(1-T/T_c)^{-1/2}$  より高温ほど長くなり, Sm-Ba-Cu-O の場合では 77 K で約 4 nm である。Fig. 1 より, 77 K においても BHO 添加によって磁束ピンニング力の向上が見られることから考えると, BHO 添加試料に含まれている APC のサイズは 8 nm 以上であることが予想される。実際に, この値は Fig. 3 の TEM 像で観察された BHO ナノロッドの直径と矛盾しない。従って, 77 K 以下の温度に対するコヒーレンス長よりも大きなサイズの BHO ナノロッドが自己組織化しているため, 各温度

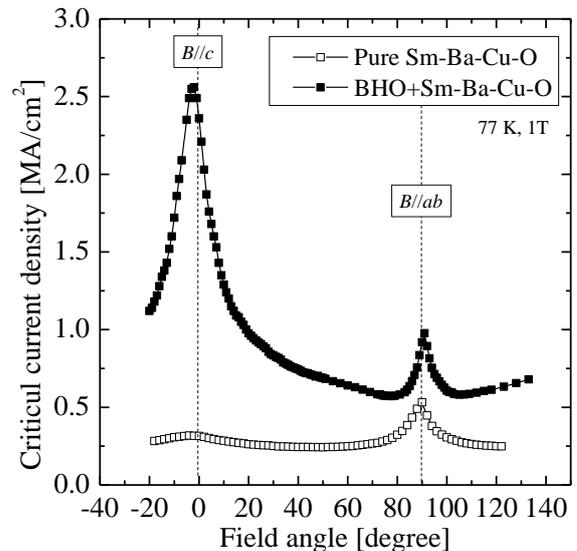


Fig. 2  $J_c$  as a function of magnetic field applied angle at 77 K in 1 T.

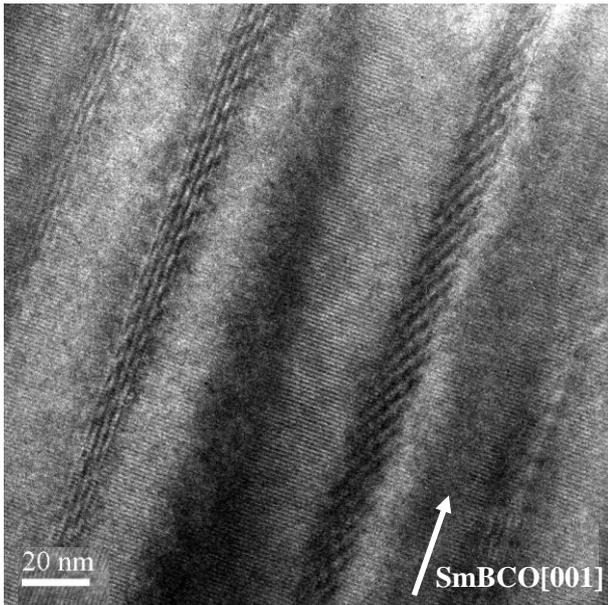


Fig. 3  $J_c$  as a function of magnetic field applied angle at 77 K in 1 T.

において BHO ナノロッドが磁束ピン止め点として働き、磁場中  $J_c$  が向上したと考えられる。

BHO ナノロッドに関しては Tobita らによって以前報告されているが[6]、この中で BHO ナノロッドの直径は 4.5 nm、長さは短く、 $c$  軸に対して傾きをもって自己組織化している。また、この傾きによって等方的な  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示していると考えられる。このように、ナノロッドの成長形状(直径、長さ、傾き)と  $J_c$  の磁場依存性ともに我々の結果とは異なっている。Tobita らは超伝導材料として Gd-Ba-Cu-O を使っているという違いはあるが、それよりもむしろ、試料作製時の温度が大きく異なっていることが BHO ナノロッドの形状に違いを生んだと考えられる。Tobita らは 850°C で成膜しているが、我々の成膜温度は 960°C であり、100°C 以上高い。このため、薄膜成長時に BHO 構成原子が成長表面において十分に拡散できるため、太く、かつまっすぐに成長しやすいと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では Sm-Ba-Cu-O 超伝導薄膜に BHO を添加し、磁場中超伝導特性を評価した。その結果、77 K 以下の温度において無添加試料と比較して大幅な磁場中  $J_c$  の向上が見られた。特に 40 K 以下では 17 T においても 1 MA/cm<sup>2</sup> 以上の  $J_c$  を示した。また、 $B//c$  方向への磁場印加時に  $J_c$  の極大値を示した。断面 TEM から、Sm-Ba-Cu-O の  $c$  軸に沿って基板界面から薄膜表面に向かって BHO ナノロッドが自己組織化していることが確認された。このナノロッドが磁場中  $J_c$  の向上に寄与したと考えられる。

#### 参考文献

[1] Y. Yoshida, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 44 (2005) p. L546

- [2] J. L. MacManus-Driscoll, et al.: Nature Matter. Vol. 3 (2004) p. 439  
 [3] Y. Yamada, et al.: Appl. Phys. Lett. Vol. 87 (2005) p. 132502  
 [4] P. Mele, et al.: Supercond. Sci. Technol. Vol. 21 (2008) p. 32002  
 [5] R. Teranishi, et al.: Physica C Vol. 468 (2008) p. 1522  
 [6] H. Tobita, et al.: Supercond. Sci. Technol. Vol. 25 (2012) p. 062002  
 [7] A. Ichinose, et al.: Supercond. Sci. Technol. Vol. 20 (2007) p. 1144  
 [8] P. Mele, et al.: Physica C Vol. 469 (2009) p. 1380  
 [9] C. Meingast, et al.: J. Appl. Phys. Vol. 66 (1989) p. 971