

人工ピンニングセンターを持つ超伝導膜の電流輸送特性

Transport properties of superconducting films with artificial pinning centers

九州大・材工 向田昌志、安永周平、後藤剛輔、甲斐英樹、高村真琴、寺西亮、山田和宏、森信幸

東北大学・金研 難波雅史、淡路智、渡辺和雄

M. Mukaida¹, S. Yasunaga, G. Goto, H. Kai, M. Takamura¹, R. Teranishi¹, K. Yamada, N. Mori¹,

M. Namba², S. Awaji², K. Watanabe²

¹Materials Engineering, Kyushu University

²Institute for Material Research, Tohoku University

1 はじめに

1911年、Hgが極低温(超伝導臨界転移温度(T_C 以下))においてHgの電気抵抗が急激に零になるという現象がヘイケ・カマリン・オンネス(H. K. Onnes、オランダ)によって発見された。¹⁾この発見以降、多くの超伝導を示す元素、物質が発見され、そして1986年に酸化物超伝導体が発見された。酸化物超伝導体が発見されて20年を迎え、高温超伝導ケーブルのモーターへの応用が進んでいる。超伝導モーターでは、磁場が強いために、小さい(軽い)モーターでも強い力が出るという特徴がある。

液体窒素中では、ビスマス系超伝導体は0.5Tほどの磁場強度までしか使えないが、RE123系材料では、5T以上まで使える可能性がある。さらに、高い磁場まで使えるように、高温超伝導ケーブル内への人工ピンニングセンターの導入が盛んに行われている。

本報告では、我々がやってきた酸化物超伝導体 coated conductorの高 J_C 化に関する研究について述べる。

2 実験

人工ピンニングセンターの入ったREBa₂Cu₃O_{7- δ} 膜はArFエキシマレーザー(Lambda Physik)蒸着法で作製された。膜作製に用いる日本真空技術(ULVAC)社製レーザー蒸着膜用の成長チャンバーは二部屋からできている。第一の成長チャンバーは、バックグラウンド圧力 4×10^{-8} Paである。第二チャンバーのそれは、 1×10^{-6} Paであり、内部にイオンミリングガン(加速電圧5keV)を配置している。成長チャンバーには、酸素ガスとして、atomic radical sources(酸素ラジカル、O^{*})、オゾン(O₃)または分子酸素(O₂)を用いることができる。ここでは分子酸素を用いた。エキシマレーザー光は45°の角度でMgF₂の窓を通過して、ターゲッ

トに入射するようになっている。レーザー光集光用のレンズもレーザーパワーの減衰を抑えるため、MgF₂よりできている。ターゲット上で集光された焦点の大きさは約2 mm²である。エキシマレーザー本体での出力を200~300 mJ/pulseに設定すると、レーザー光はチャンバーの入射窓とレンズを通り、ある程度減衰した後、ターゲットに到着する。ターゲットに到着する直前のレーザーエネルギー測定から、ターゲット照射時のレーザーエネルギー密度は6~9 J/cm²と計算された。実験では、パルス周波数は1~5 Hzとした。基板をインコネル600製の基板ホルダーに銀ペーストで接着し、乾燥後、ロードロック室を通して、成長チャンバーへと輸送している。基板はランプヒーターで加熱される。光学放射温度計で温度を測定しながら、熱電対で入力電力を制御している。基板温度として用いている温度は、光学放射温度計の温度である。チャンパー内に200 cc/minの流量で酸素を導入しながら、薄膜成長中の酸素温度は53.3 Paに制御した。成長終了後、基板は室温まで酸素ガスを同時にチャンパー内に入れながら冷却した。成長後の酸素中熱処理は行っていない。ErBa₂Cu₃O_{7- δ} 膜においては、酸素中熱処理により、臨界電流密度が向上する²⁾ことが分かっている。より詳しい装置の説明は他³⁾で報告している。人工ピンニングセンターの導入されたREBa₂Cu₃O_{7- δ} 膜の配向性は、Cu-K α を用いたX線 $\theta/2\theta$ 法により評価した。軸長の算出にはN-R関数の外挿法⁴⁾を用いた。ここでN-R関数は以下の通りである。

$$NR(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (1)$$

c軸長の算出を例にとり、具体的に示すと、各00lピークより計算されるc軸長をy軸にその時の角度 θ を式(1)で示されるN-R関数に代入し、得られた値をx軸にしてプロットし、それらの点を最小自乗法で直線近似する。その直線のy切片が真のc軸長に近い値であ

る。X-線 $\theta/2\theta$ 法では、高角度側の方が測定精度が高いので、我々は、 $5^\circ \sim 120^\circ$ まで測定している。同じく、膜の面内配向性は $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の (102) 面を用いた X-線 ϕ スキャン法により評価した。ここで、(102) 面を用いた理由は、基板からのピークが混じり合わないためである。膜の結晶性は、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の 005 ピークを用いたロッキングカーブの半価幅から評価した。

膜の微細構造、格子像は透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。低倍率断面透過電子顕微鏡観察時に現れる双晶パターンから断面観察に用いた試料の厚さ⁵⁾を求めた。臨界電流密度の測定は、通常四端子法を用いた。試料の幅は $100\mu\text{m}$ であり、フォトリソグラフィとウェットエッチングによりパターンニングを行った。臨界電流密度の測定では、 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ 未満の電圧を超伝導状態とした。磁場中では最大ローレンツ力方位 ($J \perp H$) を保ちながら磁場に対する角度依存性も測定した。ここで、磁場方向 H と結晶方位の c -軸方向との間の角度 θ との間の誤差は、 0.5° 以内である。また、結晶方位の c -軸方向は膜表面の法線方向と一致していることを付記する。

3 BaSnO_3 導入による $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性向上

BSO を導入した ErBCO 薄膜 (以下、BSO + ErBCO 膜とする) の結晶配向性・面内配向性を評価するために 2wt%BSO + ErBCO 薄膜 XRD 分析を行った。図 1 に

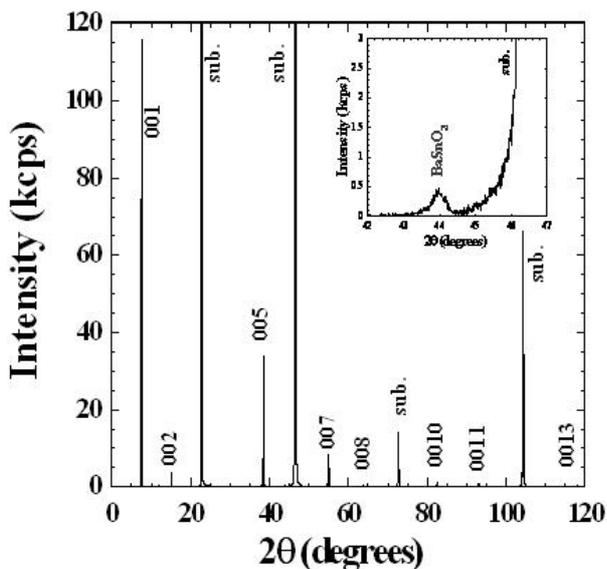


図 1: 2wt%BSO + ErBCO 薄膜の XRD- $\theta/2\theta$ 測定結果

XRD- $\theta/2\theta$ の結果を示す。 SrTiO_3 基板のピークと明確な 00l ピークが検出され、膜中で ErBCO が c -軸配向していることが分かる。また 44° 付近にも小さなピークが確認できる。BSO の格子定数 (0.412nm) より、200 面のピーク位置は 43.90° と算出され、これにより BSO が膜中で配向していることが示唆される。この BSO + ErBCO 膜では、ErBCO の (102) 面の ϕ -scan 測定から、ピークが 90° 度毎に観測され、この薄膜は基板上に面内で 4 回対称にエピタキシャル成長していることが分かった。これらの結果より、(100)STO 基板上において BSO+ErBCO 薄膜は完全な c -軸配向膜であり、基板に対して cube-on-cube にエピタキシャル成長した薄膜であることが分かった。次に、BSO の導入量による結晶構造への影響を調べるため、ロッキングカーブ測定 ($\delta\omega$)

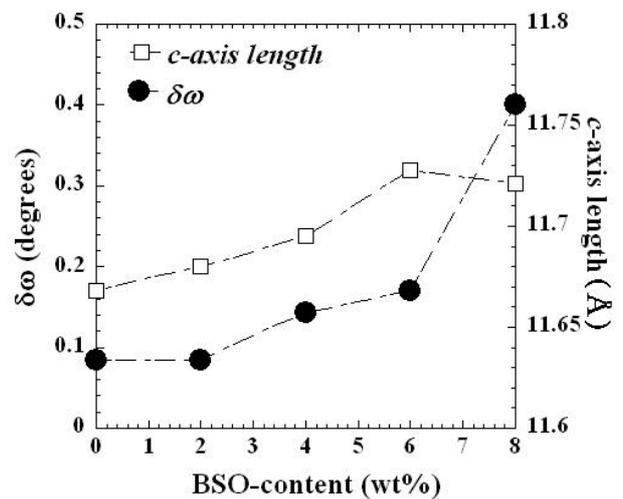


図 2: ロッキングカーブ測定 ($\delta\omega$) 及び c -軸長の BSO 導入量依存性

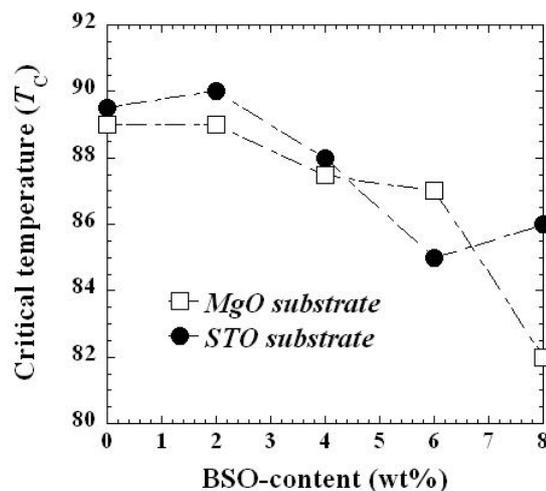


図 3: BSO + ErBCO 薄膜の臨界温度 (T_c) の BSO 導入量依存性

及び c -軸長の BSO 導入量依存性のグラフを図 2 に示した。これを見ると、 $\delta\omega$ 及び c -軸長は共に BSO 導入量の増加に伴い大きくなっているのが分かる。しかし BSO 導入量 2wt% の薄膜においては、 $\delta\omega$ は Pure-ErBCO 薄膜とほぼ同程度であり、 c -軸長の伸びも少ないことが分かる。これを受けて、BSO + ErBCO 薄膜の臨界温度 (T_C) の BSO 導入量依存性のグラフを図 3 に示す。比較のため MgO 基板上に成長した BSO+ErBCO 薄膜の T_C も示した。 T_C は ErBCO の結晶構造に大きく依存する。よって基板に依らず、BSO 導入量の増加に伴って低下しているのが分かる。しかし $\delta\omega$ 及び c -軸長と同様に、2wt%BSO + ErBCO 薄膜は Pure-ErBCO と同

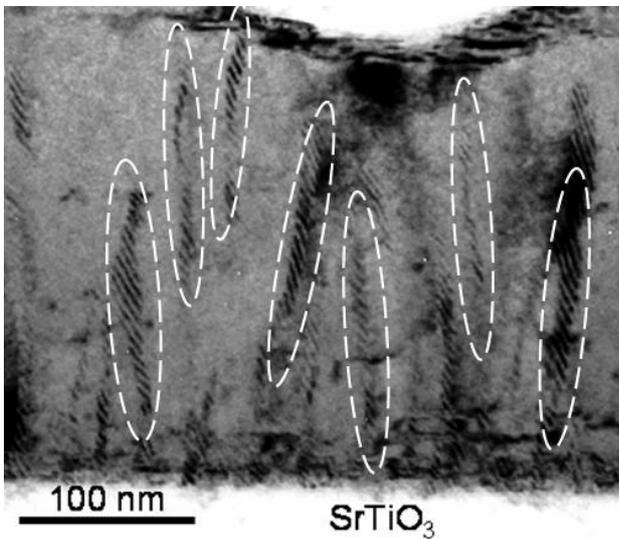


図 4: 2wt%BSO+ErBCO 薄膜の TEM による断面構造観察結果

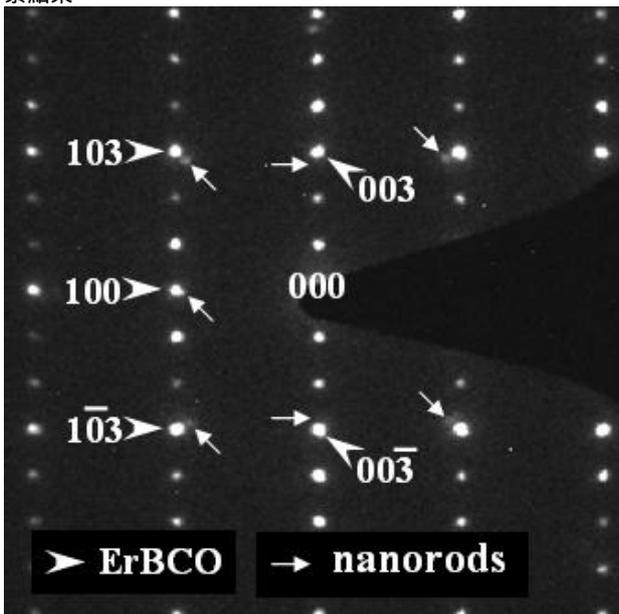


図 5: 2wt%BSO+ErBCO 薄膜の SADP

程度の T_C を維持している。よって、現時点では BSO 導入量 2wt% を最適な値とした。これらの結果を踏まえ、次に 2wt%BSO + ErBCO 薄膜中で BSO がピンニングセクタとなり得るかを調べるために TEM による断面観察を行った。

図 4 に示すように、試料の膜厚は約 300nm であり、薄膜中には BSO 導入に起因すると考えられるロッド状の析出物が確認される。そのいくつかを丸で囲んだ。これらのロッドは ErBCO の c -軸にほぼ平行に成長することが明らかとなった。これらロッド状の析出物の組成を調べるため EDX による組成分析を行った結果、ロッド状の析出物が Sn-rich になっていることが明らかになった。⁶⁾ また微細構造については SADP の結果を図 5 に示す。ErBCO のスポットとは別にロッド状の析出物 (nanorods) によるスポットが観察される。このスポット間距離から、この物質の格子定数は 0.414nm と算出され、これは BSO の格子定数 (0.412nm) にほぼ一致する。これらの結果から、ロッド状の析出物は BSO であることが確認され、その形状から c -軸方向に相関を持った有効なピンニングセクタとして機能する可能性が示唆された。次にこれら BSO ナノロッドがピンニングセクタとしての効果を検証するために、試料の磁場中での臨界電流特性の評価を行った。

2wt%BSO + ErBCO 薄膜の自己磁場中での J_C は Pure-ErBCO 薄膜のそれと同程度であった ($1.3\text{MA}/\text{cm}^2$)。 $B=0$ で規格化した J_C の磁場強度依存性のグラフを図 6 に示す。これを見ると、あらゆる磁場中で 2wt%BSO を導入した ErBCO 薄膜が

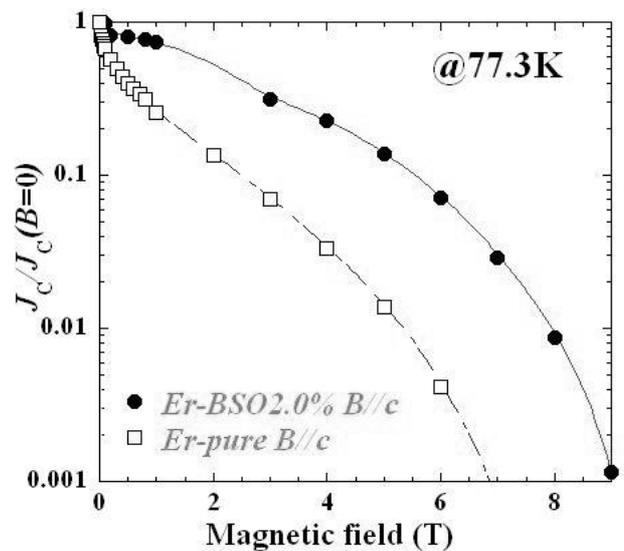


図 6: 2wt%BSO+ErBCO 薄膜の $B=0$ で規格化した J_C の磁場強度依存性のグラフ

Pure-ErBCO 薄膜に比べてかなり向上しているのが分かる。これによって BSO ナノロッドが磁場中で有効なピンニングセンタとして機能していることが確認された。また、具体的な値として 3T の磁場中で $J_C(B=0)=0.41\text{MA}/\text{cm}^2$ という値を示した。

我々は PLD 法を用いて STO 基板上に BSO + Er-BCO 薄膜を成長させ、その薄膜の微細構造と超伝導特性を明らかにした。これらの試料は STO 基板上において c -軸配向性と 4 回対称性を有することが XRD 回折パターンから分かった。また BSO 導入量の増加に伴い結晶構造は劣化し T_C も劣化することが分かったが、2wt%程度の BSO 導入量については結晶構造・ T_C に対する影響は少ないことが分かった。TEM 観察及び SADP の結果から BSO+ErBCO 薄膜中では BSO が c -軸方向にロッド状に成長していた。また磁場中での臨界電流特性の評価より、これらが、その形状から c -軸方向に相関を持った有効なピンニングセンタとして機能しており、Pure-ErBCO 薄膜に比べて磁場中で高い J_C を示すことが確認できた。しかしながら、この BSO ナノロッドの太さ密度の制御方法は未だ明らかになっていない。求められる磁場に対して最適なピンニングセンタを導入する方法を、今後、成膜温度・BSO 導入量などの観点から最適化していく必要があると考えられる。

4 おわりに

2007 年に九州大学大学院工学研究院材料工学部門向田研究室にて行ってきた研究について報告した。向田研究室では、高温超伝導体 coated conductor の高性能化のために、人工ピンニングセンターを導入し、臨界電流密度の向上を目指している。その中で、我々は人工ピンニングセンターの次元性に着目し、1次元、2次元、3次元人工ピンニングセンタを持つ超伝導膜の作製とその特性評価を行っている。1次元ピンニングセンターについては、 BaSnO_3 が薄膜内でナノロッドとして成長していることを SrTiO_3 及び MgO 基板上の両方において確認し、ドーパ量の臨界温度への影響を調査した。特に、 BaSnO_3 は T_C の劣化が少なく、人工ピンニングセンターとして非常に有効であることを示すことができた。

謝辞

これらの研究は CREST-JST の協力を得て、行われたものです。九州工業大学大学院工学研究科の松本要先生、CREST 研究員のパオロ・メレ氏、京都大学大学院博士課程の堀出朋哉氏、名古屋大学大学院工学研究科の吉田隆先生、同助教の一野電力中央研究所の一瀬中氏、東京大学大学院工学研究科の堀井滋先生、静岡大学大学院工学研究科の喜多隆介先生、および科学技術振興機構に感謝します。また、 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の選択は、東京大学大学院工学研究科の下山淳一先生の実験結果を元に採用しました。感謝いたします。

参考文献

- [1] H. K. Onnes: *Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)*, **14** (1911) 113-818.
- [2] S. Horii, A. Ichinose, M. Mukaida, K. Matsumoto, T. Ohazama, Y. Yoshida, J. Shimoyama, and K. Kishio: Enhancement of critical current density on $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films by post-annealing, *Jpn. J. Appl. Phys. PartII*, **43** (2004) L1223-L1225.
- [3] M. Mukaida and S. Miyazawa: Nature of preferred orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4521-4528.
- [4] J. B. Nelson and D. P. Riley: An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY OF LONDON*, **57 (321)** (1945) 160-177.
- [5] M. Mukaida, S. Miyazawa, C. Klemenz, and H. J. Scheel: Structural characterization of a -axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films grown by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, **169** (1996) 715-721.
- [6] Kazuhiro Yamada, Ataru Ichinose, Shuhei Yasunaga, Ryo Teranishi, Masashi Mukaida, Shigeru Horii, Ryusuke Kita, Shingo Kato, Yutaka Yoshida, Kaname Matsumoto, and Shoichi Toh: Transmission Electron Microscopy Analysis of Nanorods in BaSnO_3 -Doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **47** (2008) 899-903.