

# 2次元人工ピン導入 RE123 膜における磁束ピンニング特性評価

## Transport properties of superconducting films with artificial pinning centers

九州大・材工 向田 昌志、甲斐 英樹、高村 真琴、田中 陽介

東北大学・金研 難波雅史、淡路智、渡辺和雄

M. Mukaida<sup>1</sup>, H. Kai<sup>1</sup>, M. Takamura<sup>1</sup>, Y. Tanaka<sup>1</sup>

M. Namba<sup>2</sup>, S. Awaji<sup>2</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials Engineering, Kyushu University

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

### 1 はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>系超伝導薄膜の磁場中での臨界電流密度 ( $J_C$ ) 向上を目的として、膜中への人工ピンニングセンター (Artificial Pinning Center; APC) の導入が行われている<sup>1-4</sup>。これまで我々は、形状により線状 (1次元)、面状 (2次元)、粒状 (3次元) と分類した超伝導欠陥部分を APC としてモデル化し、PLD (Pulsed laser deposition) 法を用いて実際に各要素を持つ超伝導薄膜試料を作製することでその効果について検討を重ねてきた。

1次元 APC の導入例として、これまで我々は BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (BNO) ドープ ErBCO 薄膜を作製し、膜中にナノロッドを導入することに成功した<sup>5,6</sup>。その一方で、ナノロッドの直径、密度及び成長方向は試料の成膜条件に強く依存することが分かってきた。また、BNO のドープ濃度に依存して母相の超伝導転移温度 ( $T_C$ ) が低下することから、ナノロッドの成長を制御すると共に、高  $T_C$  を有する超伝導薄膜を作製することが課題となっている。

また 2次元 APC の導入については、YBCO と PrBCO を交互に積層させた  $a$  軸配向多層膜を成膜することで、PrBCO 層が YBCO 中で 2次元 APC として作用することを報告してきた<sup>7,8</sup>。しかしながら、1次元 APC の導入結果と同様に、2次元 APC として機能する PrBCO 層の導入量もまた、YBCO の  $T_C$  と密接に関係していることが分かった。

そこで本研究では、APC を導入した REBCO 薄膜の微細組織を制御すると共に、 $T_C$  への影響及び磁場中電流輸送特性を明らかにすることを目的とした。1次元 APC 導入膜については、高濃度の BNO をドープした  $c$  軸配向 ErBCO 薄膜を作製すると共に、酸素アニール処理を行うことで  $T_C$  はじめとする電流輸送特性の改善を試みた。また、2次元 APC 導入膜としては、

PrBCO 層密度を変化させた  $a$  軸配向 YBCO/PrBCO 多層膜を作製し、 $T_C$  及び不可逆曲線への影響<sup>9</sup>) を中心に報告する。

### 2 実験

本研究において REBCO (RE=Y, Er) 超伝導薄膜は、ArF エキシマレーザー ( $\lambda=193\text{nm}$ ) を用いて作製した。

$c$  軸配向 ErBCO 薄膜の作製には、5.0wt% BNO をドープした ErBCO 焼結体をターゲットとして用いた。基板には (100)SrTiO<sub>3</sub> を選択し、成膜条件として基板温度を 760 °C、レーザー周波数 1Hz、成膜時間を 60 分、酸素圧力を 400mTorr とした。また酸素アニール条件として、作製した試料を酸素気流中において 450 °C で 15 分間保持した。

$a$  軸配向 YBCO/PrBCO 多層膜の作製には、ターゲットとして円形の YBCO 焼結体表面に矩形の PrBCO 焼結体を組み込んだものを用い、これを成膜中に回転させることで多層膜とした。Figure 1 に示すように縦膜厚を一定として、PrBCO 層の間隔を制御することで PrBCO 層密度の異なる #1 ~ #3 の 3 つの多層膜を作製した。基板には SrLaGaO<sub>4</sub>(100) を、パuffers 層として Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> を用いた。作製した薄膜の結晶配向性及び面内配向性は XRD 測定により評価した。膜の断面組織観察を TEM、元素分析を STEM-EDS により行っ

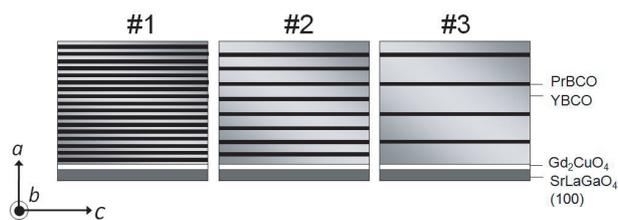


図 1:  $a$  軸配向膜 YBCO/PrBCO 薄膜の概略図

た。また、抵抗率及び電流密度の測定は四端子法により測定した。不可逆温度は、各磁場強度下において抵抗率の温度依存性を測定し、抵抗率が93K、0Tでの抵抗率の $10^{-3}$ となる温度とした。

### 3 結果と考察

#### 3.1 $c$ 軸配向 BNO+ErBCO 薄膜の作製と評価

XRD $\theta$ v $2\theta$ 測定から、作製したErBCO薄膜は $c$ 軸配向膜であることが分かった。また、XRD $\phi$ tscan測定からErBCO薄膜は基板に対してcube-on-cubeにエピタキシャル成長していることが確認された。

$c$ 軸配向ErBCO薄膜中の微細組織を詳細に観察するためにTEMによる組織観察を行った。Fig. 2に5.0wt%BNO+ErBCO薄膜の断面TEM観察結果を示す。試料の膜厚はおよそ300nmである。膜中にはSTO基板に対して $c$ 軸方向に多数のナノロッドが成長していることが確認された。また、観察されたナノロッドの制限視野回折パターンとSTEM-EDSを測定した結果、ナノロッドは立方ペロブスカイト構造を有するBa(Er<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ( $a = b = c = 0.8427\text{nm}$ )で成長していることが明らかになった<sup>10)</sup>。これらの柱状欠陥は、ErBCO薄膜中において $c$ 軸相関ピンニングセンターとして機能することが考えられる。

次に、ErBCO薄膜中のナノロッドの直径及び数密度

を調べるために、同試料の平面TEM観察結果を行った。Figure 3に5.0wt%BNO+ErBCO薄膜の平面TEM観察結果を示す。図より、ナノロッドの直径は10nm程度に制御されており、数密度は $\sim 2.2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ であることが分かった。このナノロッドの数密度を用いてマッチング磁場 ( $B_\phi = \phi n$ ;  $\phi = 2.07 \times 10^{-11} \text{T} \cdot \text{cm}^2$ ) を計算したところ、 $B_\phi = 4.6\text{T}$ であった。

続いて膜中に観察されたBa(Er<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>ナノロッドのピンニングセンターとしての機能を明らかにするために、磁場中における $J_C$ 特性の挙動を評価した。Fig. 4にas-grown及びannealed-5.0wt%BNO+ErBCO薄膜の $J_C$ の磁場依存性の結果を示す。尚、比較として図中には磁場を $ab$ 軸に平行( $B//ab$ )及び $c$ 軸に平行( $B//c$ )に印加した際の $J_C$ 特性の挙動を示している。図の結果から、as-grown及びannealed膜の各試料において、いずれの磁場強度においても、 $J_C(B//c)$ が $J_C(B//ab)$ よりも高い値を示していることがわかる。この結果は、膜中の組織観察から明らかとなったBa(Er<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>ナノロッドがピンニングセンターとして機能していることを示している。さらに、as-grown膜と比較して、annealed膜の方がいずれの磁場強度に対しても高い $J_C$ 値を維持していることが分かる。試料の $T_C$ を測定した結果、as-grown膜では $T_C = 83.3\text{K}$ 、annealed膜では $T_C = 84.2\text{K}$ であった。

Figure 5にas-grown及びannealed-5.0wt%BNO+ErBCO薄膜の $J_C$ の磁場角度依存

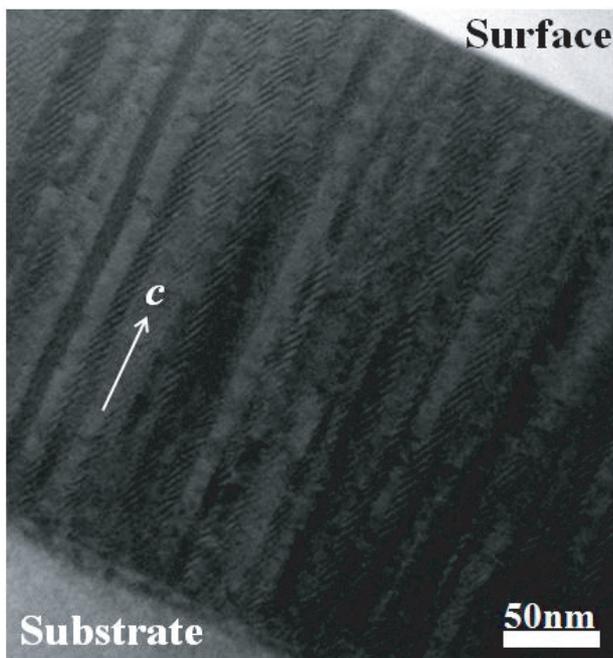


図 2: 5.0wt%BNO+ErBCO 薄膜の断面 TEM 観察結果

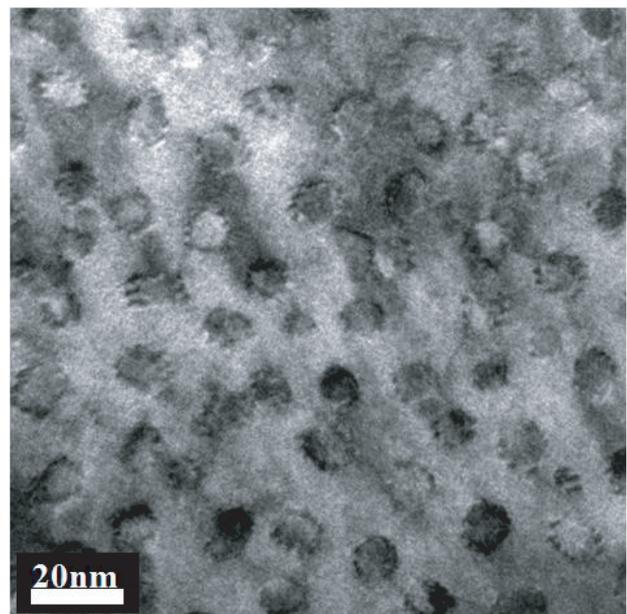


図 3: 5.0wt%BNO+ErBCO 薄膜の平面 TEM 観察結果

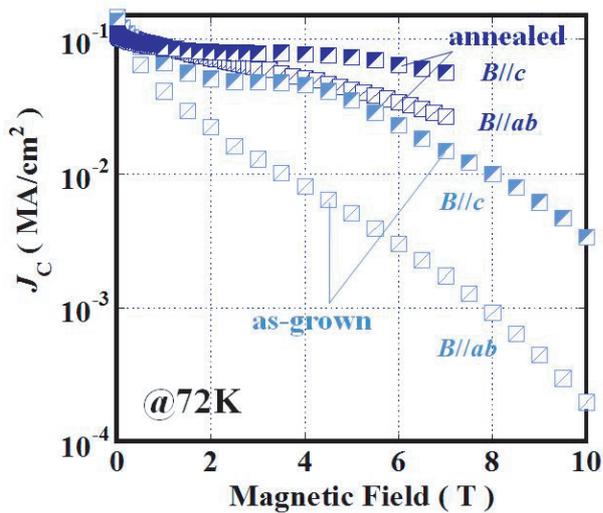


図 4: as-grown 及び annealed-5.0wt%BNO+ErBCO 薄膜の  $J_C$  の磁場依存性

性の結果を示す。磁場の強度は各々1T、3T、5Tであり、図中の  $\theta=0^\circ$  が  $B//c$ 、 $\theta=90^\circ$  が  $B//ab$  に対応する。図より、いずれの磁場強度においても、 $J_C(B//c)$  が大きく向上していることが分かる。また、 $B=3T$  あるいは  $5T$  付近において、 $J_C(B//c)$  の低下が強く抑制されており、 $J_C(B//ab)$  を凌駕する値を示した。この結果に対し、平面 TEM の観察結果から算出したマッチング磁場の大きさは  $B_\phi=4.6T$  であった。このため、 $J_C(B//c)$  の低下が抑制された要因は、組織観察から明らかになったナノロッドが  $c$ -軸相関ピンニングセンターとして効果を示すと共に、マッチング効果が作用したものと考えられる。また、as-grown 及び

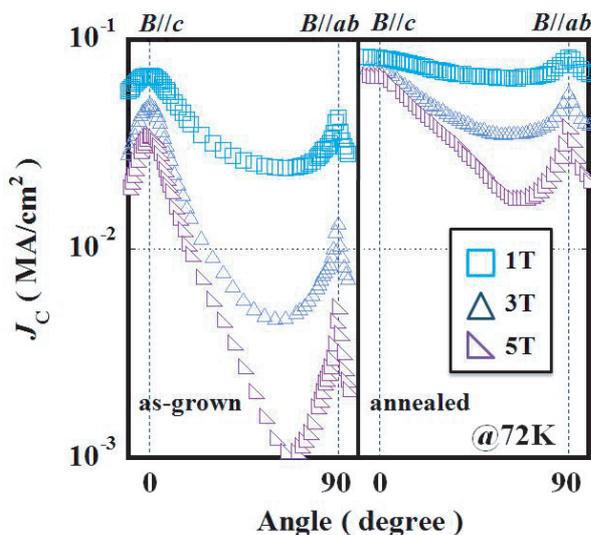


図 5: as-grown 及び annealed-5.0wt%BNO+ErBCO 薄膜の  $J_C$  の磁場角度依存性

annealed-膜の  $J_C$  を比較した結果、いずれの磁場強度においても annealed-膜の  $J_C$  値が高いことが分かる。これは酸素アニール処理に伴い  $T_C$  が向上した結果と考えられる。

### 3.2 a 軸配向 YBCO/PrBCO 多層膜の作製と評価

作製した薄膜は XRD  $\theta/2\theta$  及び  $\phi$ -scan 測定により、 $c$  軸が面内配列した  $a$  軸配向膜であることが確認された。

Figure 6 に TEM による断面観察結果を示す。それぞれのターゲット回転速度は #1 が 2rpm、#2 が 0.5rpm、#3 が 0.3rpm である。基板に平行な  $c$  軸方向に見られる白黒のコントラストは、Y(白) 及び Pr(黒) の元素分布に対応しており、XRD 測定の結果と合わせて、YBCO と PrBCO の  $a$  軸配向多層膜が作製できたことが分かる。作製した薄膜は #1 が YBCO/PrBCO  $\sim 2 / 5$  nm、#2 が  $\sim 5 / 15$  nm、#3 が  $\sim 7 / 32$  nm の  $a$  軸配向多層膜であることが分かった。

PrBCO 層の間隔の違いによる超伝導特性の変化は、 $T_{c0}$  に顕著に現れた。PrBCO 層の間隔が  $\sim 15$ nm(#2)、 $\sim 32$ nm(#3) の場合それぞれ  $T_{c0}$  は 79、83K であったのに対し、 $\sim 5$ nm(#1) の場合  $\sim 55$ K と大きく低下した。

Figure 7 に PrBCO 層の間隔 (断面 TEM 像から算出) の逆数と  $T_C$  の関係を示す。PrBCO 層の間隔が小さい、つまり PrBCO 層の密度が高いほど  $T_C$  が低下することが分かる。この要因の一つとして、YBCO/PrBCO 層境界において Y と Pr の置換が起きたことが考えられる。また、YBCO 層中でのオーダーパラメータの低下が起きたことも要因であると考えられる。特に PrBCO 層の間隔が  $\sim 5$ nm とほぼ YBCO の  $a$  軸方向のコヒー

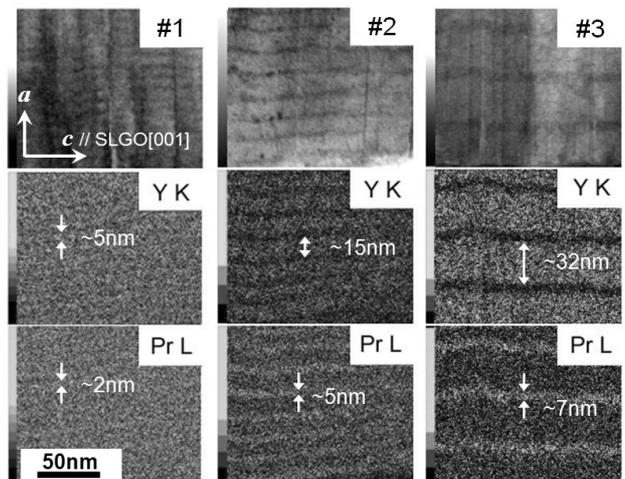


図 6: a 軸配向膜 YBCO/PrBCO 薄膜の断面 TEM 観察結果

レンス長の2倍と同程度である#1では、その影響が顕著に表れたものと考えられる。

Figure 8に $T_C$ が77K以上であった#2及び#3の多層膜と $a$ 軸配向 pure-YBCO 膜の $T_C$ で規格化した不可逆曲線を示す。3つの膜の $B//c$ の不可逆曲線は近接しているのに対し、 $B//a$ の不可逆曲線はPrBCO層の密度が減少するにつれて(PrBCO層の間隔が大になるにつれて)高温・高磁場側へ移行する傾向が見られることが分かる。

一方、#2、#3それぞれの $B//c$ の不可逆曲線を見た場合、#2では0.5T以上で、#3では2T以下の磁場領域において $B//c$ の不可逆曲線が $B//a$ より高

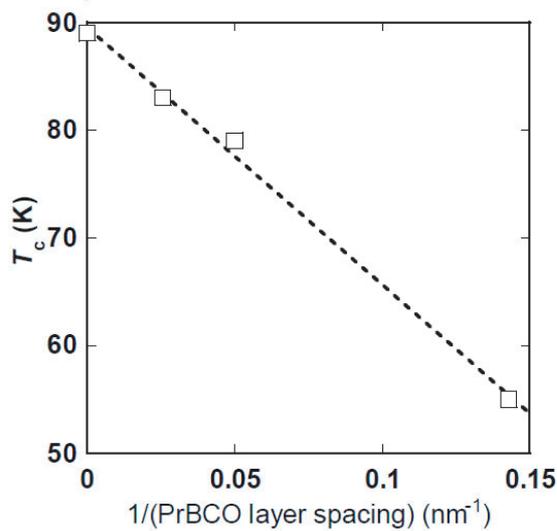


図 7: PrBCO 層の間隔の逆数と  $T_C$  の関係

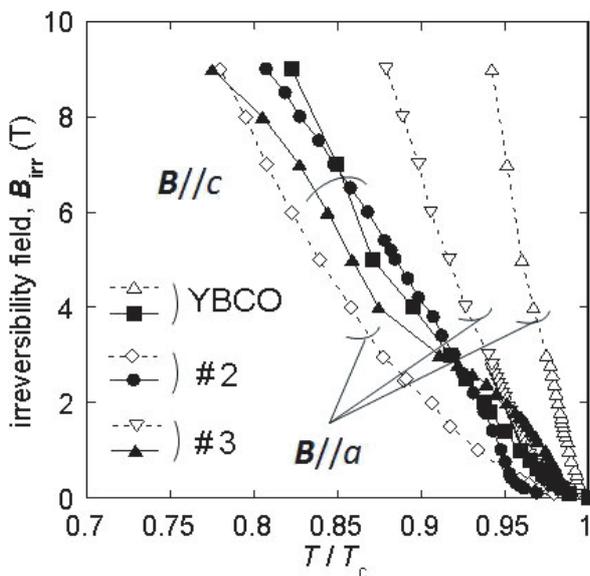


図 8:  $a$  軸配向 YBCO 膜の不可逆曲線

温・高磁場側にある状態が実現できた。 $a$ 軸配向 pure-YBCO 膜では、測定した全磁場領域において $B//c$ の不可逆曲線は $B//a$ より低温・低磁場側にある。 $a$ 軸配向 YBCO/PrBCO 多層膜とすることで PrBCO 層が 2次元 APC として機能したことによるものと考えられる。また、PrBCO 層密度が高いほど高磁場でも $B//c$ の不可逆磁場が $B//a$ より高いという結果となった。

#### 4 おわりに

本実験条件内で作製した BNO ドープ ErBCO 薄膜は高い結晶配向性が維持されていると共に、断面組織観察から膜中に $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ナノロッドが成長していることが明らかになった。磁場中電流輸送特性を評価した結果、 $J_C(B//ab)$ と比較して $J_C(B//c)$ が高い値を示したことから、ナノロッドが $c$ 軸相関ピンニングセンターとして機能したことが示唆された。また、同試料に酸素アニール処理を行うことで $T_C$ が向上し、磁場中 $J_C$ が大きく増大した。

また、 $a$ 軸配向 Y123/Pr123 多層膜を作製することで 2次 APC が導入されることが断面組織観察から明らかになり、Y123 層の厚みが大きい(Pr123 層の密度が小)ほど $T_C$ が向上することが分かった。Pr123 層の導入が超伝導特性に及ぼす効果は以下の3つである。

1.  $T_C$  を低下させる
2.  $B//c$  の不可逆曲線を高温・高磁場側へ移行させる
3.  $B//a$  の不可逆曲線を低温・低磁場側へ移行させる

#### 謝辞

九州工業大学大学院工学研究科の松本要先生、パオロ・メレ氏、名古屋大学大学院工学研究科の吉田隆先生、同助教の一野祐亮先生、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] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov,

- M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaZrO}_3$ , *Nature Materials*, **3** (2004) 439-443.
- [2] M. Mukaida, T. Horide, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, Y. Yoshida, O. Miura, K. Matsumoto, K. Yamada and N. Mori: Critical current density enhancement around a matching field in  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films with  $\text{BaZrO}_3$  nano-rods, *Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2*, **44** (2005) L952-L954.
- [3] S. Kang, A. Goyal, J. Li, P. Martin, A. Ijaduola, J. R. Thompson and M. Paranthaman: Flux-pinning characteristics as a function of density of columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods in epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films for coated conductor applications, *Physica C*, **457** (2007) 41-46.
- [4] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen and M. Sumption: Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor, *Nature*, **430** (2004) 867.
- [5] H. Kai, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Teranishi, K. Yamada and N. Mori: Superconducting properties and microstructure of PLD- $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  film with  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ , *Physica C*, **463-465** (2007) 895-899.
- [6] S. Horii, K. Yamada, H. Kai, A. Ichinose, M. Mukaida, R. Teranishi, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, J. Shimoyama and K. Kishio: Introduction of *c*-axis-correlated 1D pinning centers and vortex Bose glass in  $\text{BaNb}$ -O-doped  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  films, *Supercond. Sci. Technol.*, **20** (2007) 1115-1119.
- [7] M. Takamura, M. Mukaida, Y. Shingai, R. Teranishi, K. Yamada, N. Mori, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, K. Matsumoto and Y. Yoshida: A new approach to a two-dimensional artificial pinning center, *Physica C*, **463** (2007) 904.
- [8] M. Takamura, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, T. Fujiyoshi, R. Teranishi, K. Yamada and N. Mori: Electrical transport properties of Y123 films with 2-D APCs, *Physica C*, **468** (2008) 1851-1853.
- [9] S. Horii, M. Takamura, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Yamada, R. Teranishi, K. Matsumoto, R. Kita, Y. Yoshida, J. Shimoyama and K. Kishio: Two-dimensional vortex-pinning phenomena in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  films, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 132502.
- [10] K. Yamada, M. Mukaida, H. Kai, R. Teranishi, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto and S. Toh: Transmission electron microscopy characterization of nanorods in  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ -doped  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 112503.