

BaZrO₃ ナノロッドを導入した ErBa₂Cu₃O_y 膜の *c* 軸相関ピンニング特性 c-Axis Correlated Pinning Behavior in ErBa₂Cu₃O_y Films with BaZrO₃ Nanorods

東北大・金研

難波 雅史, 淡路 智, 渡辺 和雄

九大・工.

甲斐 英樹, 向田 昌志

静大・工.

喜多 隆介

M. Namba¹, S. Awaji¹, K. Watanabe¹, H. Kai², M. Mukaida² and R. Kita³

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Kyushu University, ³ Shizuoka University

1. はじめに

REBa₂Cu₃O_y(RE = rare earth, RE123)と BaZrO₃(BZO)の混合焼結体ターゲットを用いた PLD(pulsed laser deposition)成膜RE123薄膜は、磁場を*c*軸に平行に印加した場合(*B*//*c* 軸方向)の高い磁場中臨界電流密度(*J_c*)、及び高不可逆磁場(*B_i*)を有する[1]。これは、ナノロッドと呼ばれる、*c*軸方向に BZO 析出物が成長した円柱状欠陥が RE123 薄膜中に *c* 軸相関ピンとして導入されるためである[2]。このため、現在開発が進められている薄膜線材(coated conductor)に BZO ナノロッドが積極的に導入されている。実際、重イオン照射による柱状欠陥[3]、双晶界面[4]、転位[5]などの*c*軸相関ピンは *B*//*c* 軸方向の *J_c* だけでなく *B_i* も向上させることができると想定される。これら *c* 軸相関ピンの電流輸送特性に与える影響は、電気抵抗率や臨界電流密度の角度依存性で評価され、*c*軸相関ピンの種類で高磁場側の*c* 軸相関ピンニング特性が異なることが知られている[6]。しかし、応用が期待されている高磁場領域において、BZO ナノロッド導入薄膜の *c* 軸相関ピンニング特性はまだ明らかになっていない。

本研究の目的は、*c* 軸相関ピンとして BZO ナノロッドを導入した Er123 膜について低磁場から特に高磁場領域の特性について詳細に調べ、磁束固体から磁束液体領域にかけて BZO ナノロッドの *c* 軸相関ピンとしての振る舞いを明らかにすることである。

2. 実験方法

試料は、BaZrO₃ (BZO)を添加した Er123 焼結ターゲットを用い、PLD 法により SrTiO₃ 単結晶基板上に成膜した薄膜である[7]。本研究では、それぞれ 1.5wt% BZO (1.5BZO-doped Er123 film), 3.5wt% BZO (3.5BZO-doped Er123 film) の添加量が異なるターゲットを用いて成膜した。1.5, 3.5BZO-doped Er123 film の臨界温度は *T_c* はそれぞれ、88.8 K, 88.0 K であった。ここで、参考試料とし成膜した non-doped Er123 film (pure Er123 film) は *T_c* = 90.2 K であった。

BZO 添加によるナノロッド組織の観察は、東北大・金研の透過電子顕微鏡(TEM)を使用した。輸送特性は薄膜を 2 mm^(w) ×

0.03 mm^(w) のブリッジ状に成形し、直流四端子法を用い、電気抵抗率、不可逆磁場、臨界電流密度特性の温度、磁場、磁場の印加角度依存性を定量的に評価した。マグネットは、東北大・金研 強磁場センターの高均一 20T-SM(oxford 社製)を用い、磁場 0-17 T、温度 60-300 K で測定し、さらなる高磁場領域の測定はハイブリッドマグネットを用い、27 Tまでの高磁場化で測定を行った。温度均一度は、±10 mK 程度であり、磁場の印加角度は *B*//*c* を $\theta = 0^\circ$ と定義した。臨界電流密度 *J_c* は、1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の基準で、不可逆磁場 *B_i* は $10^{-7} \Omega\text{cm}$ でそれぞれ決定した。ここで用いた不可逆磁場の決定基準は 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ で決定した臨界電流密度が $10 \text{ A}/\text{cm}^2$ となる磁場と等価である。

3. 実験結果

3-1. 微細組織観察

Fig. 1 に、1.5, 3.5BZO-doped Er123 film の TEM 像を示す。平面図(Figs. 1(a) and (b))及び、断面図(Figs. 1(c) and (d))より、Er123 超伝導マトリックス内にナノスケールの柱状欠陥が観察される。このことから、両方の試料とも、BaZrO₃ 析出物が *c* 軸方向に配列したナノロッド構造を有することが分かる[8]。それぞれのナノロッドの

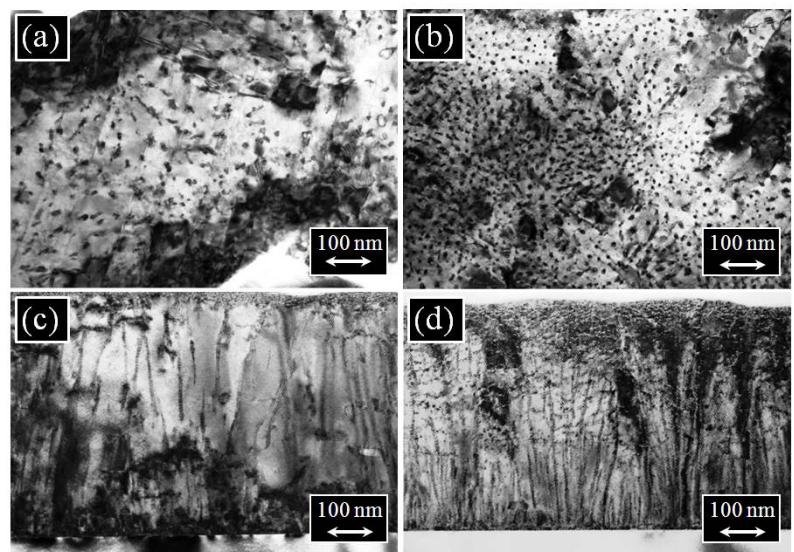


Fig. 1 TEM images of (a) and (c) 1.5BZO-doped Er123 film, (b) and (d) 3.5BZO-doped Er123 film. (a) and (b) are plane-view, (c) and (d) cross-sectional view.

詳細について、平面図より平均ナノロッド密度、断面図より平均ナノロッド径を見積もった。平均密度は、1.5, 3.5BZO-doped Er123 film それぞれで $8.7 \times 10^{10} \pm 2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $2.5 \times 10^{11} \pm 0.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。これらの密度をマッチング磁場に換算すると、それぞれ $B_\phi = 1.8 \pm 0.6 \text{ T}$, $5.1 \pm 1.3 \text{ T}$ である。つまり、BZO 添加量の増加でナノロッド密度が増加することが分かった。また、平均径は 1.5, 3.5BZO-doped Er123 film それぞれで $7.6 \pm 2.5 \text{ nm}$, $7.0 \pm 1.5 \text{ nm}$ であった。これは、ナノロッド径が BZO 添加量に依存しないことを意味する。さらに、それぞれのナノロッドは c 軸方向に完全に揃っているわけではなく、 c 軸方向から傾いたナノロッドも多く確認される。ナノロッドの c 軸方向からの傾きの平均角度を断面図 (Figs. 1(c) and (d)) より見積もると、1.5, 3.5BZO-doped Er123 film それぞれで 6.4° , 4.0° であった。すなわち、ナノロッド密度の増加により、ナノロッドの傾き方向が c 軸方向へより揃うことが分かる。

3-2. 電気抵抗率特性

Fig. 2 に、77.3 K における磁場中の電気抵抗率の角度依存性 ($\rho(\theta)$) を示す。両試料とともに $\theta = 0^\circ$ ($B \parallel c$ 軸) にディップが現れている。このディップは液体状態における

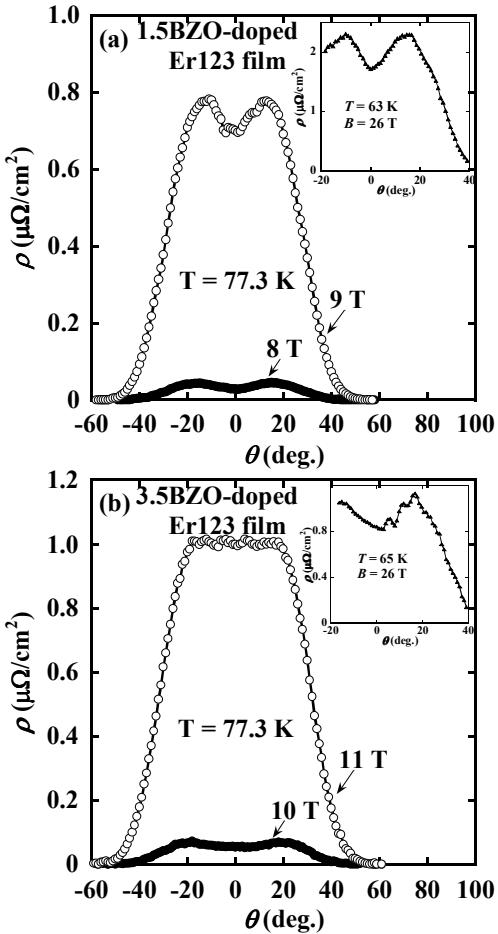


Fig. 2 Angular dependence of resistivity at 77.3 K for (a) 1.5BZO-doped Er123 film and (b) 3.5BZO-doped Er123 film. Insets show the angular dependence of resistivity at a high field of 26 T.

る c 軸相関ピンの影響を端的に表している。ディップの深さは磁場の増加に伴って減少した。Fig. 2 の挿入図に 26 T 中の電気抵抗率の角度依存性を示す。この結果より、両試料ともに 26 T の強磁場下においても c 軸相関ピンが有効に働いていることが分かる。両試料のディップの深さは、 c 軸相関ピンが転位[9]、重イオン照射欠陥[3]の試料の結果と比較して、非常に浅くなっていた。さらに、両試料のディップの深さは、1.5BZO-doped Er123 film の方が 3.5BZO-doped Er123 film に比べディップは深くなっていた。

このディップの振る舞いを調べるために、 $\theta = 0^\circ$ とそこから外れた $\theta = 12^\circ$ の電気抵抗率の温度依存性を比較した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a), (b) の $\theta = 0^\circ$ の電気抵抗率の温度依存性より求めた、 B_i (77.3 K, $B \parallel c$ -axis) は 1.5, 3.5BZO-doped Er123 film それぞれ、8.7 T, 10.4 T であった。これまでの報告同様[10]、BZO の添加量に伴い、 B_i (77.3 K, $B \parallel c$ -axis) は向上した。ここで、 $T = 100$ K で規格化した電気抵抗率の $\theta = 0^\circ$ と $\theta = 12^\circ$ の差 $\Delta\rho_n = \rho_n(0^\circ) - \rho_n(12^\circ)$ を導入する。 $\Delta\rho_n$ の正の部分はディップの深さと関連している。また、この $\Delta\rho_n$ は、 c 軸相関ピンによる磁束液体状態における分散の減少を意味しているので、 $\Delta\rho_n$ の正のピークの最大値 $\Delta\rho_n^{\max}$ は c 軸相関ピン

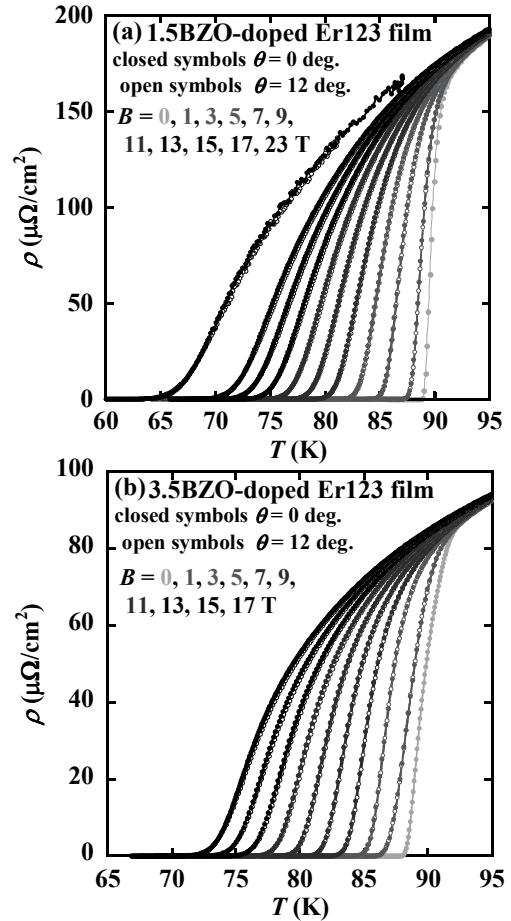


Fig. 3 Comparison of the resistivity between $\theta = 0^\circ$ and 12° for (a) 1.5BZO-doped Er123 film and (b) 3.5BZO-doped Er123 film.

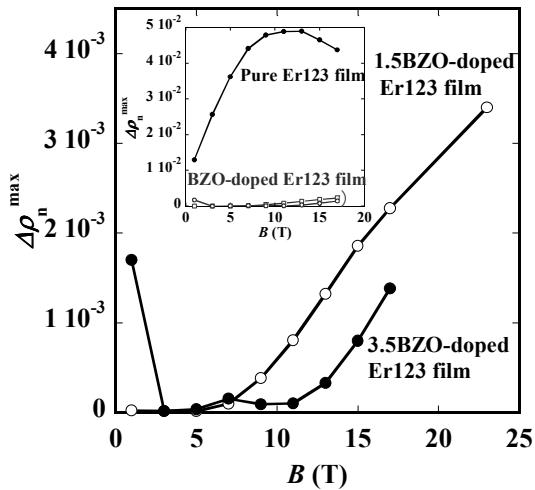


Fig. 4 Magnetic field dependence of $\Delta\rho_n^{\max}$ at various temperatures. Inset shows the comparison to the pure Er123.

全体のピン力が反映されていると示唆される[4]. この $\Delta\rho_n^{\max}$ の磁場依存性を Fig. 4 に示す. 1.5BZO-doped Er123 film は, 7 T 以下の低磁場側で $\Delta\rho_n^{\max}$ がほぼゼロ, すなわちディップが存在していないが, 9 T 以上の磁場で $\Delta\rho_n^{\max}$ が単調に増加することが分かった. 3.5BZO-doped Er123 film は, 1 T でみられるディップが, 3-11 T の磁場領域でほぼ消え, 13 T 以上の磁場で $\Delta\rho_n^{\max}$ が単調に増加することが分かった. 3.5BZO-doped Er123 film の $\Delta\rho_n^{\max}$ は 3 T 以下の低磁場領域で 1.5BZO-doped Er123 film より高くなっていたが, 9 T 以下の高磁場領域では反対に低くなっていた. 重イオン照射した Y123 膜の結果[3]より, $\Delta\rho_n^{\max}$ の値は

柱状欠陥密度と相関があることが分かっている. すなわち, 低磁場領域の $\Delta\rho_n^{\max}$ は BZO ナノロッド密度と相関があることから, $\rho(\theta)$ のディップは BZO ナノロッドに起因していると考えられる. しかしながら, 高磁場領域の $\Delta\rho_n^{\max}$ は BZO ナノロッド密度と逆の相関があった. これは, 高磁場の $\rho(\theta)$ のディップが BZO ナノロッド以外の c 軸相関ピンに起因する可能性を意味している. さらに, Fig. 4 の挿入図に参照試料 pure Er123 film と BZO-doped 両試料の比較結果を示す. BZO-doped 両試料とも, c 軸相関ピンが刃状転位である pure Er123 film に比べ, 非常に小さい $\Delta\rho_n^{\max}$ の磁場依存性を示すことが分かった.

3-3. 臨界電流密度特性

Fig. 5 に, 両試料の J_c の $T = 77.3$ K における磁場印加角度依存性($J_c(\theta)$)の磁場変化を示す. ほぼ全ての $J_c(\theta)$ で, c 軸相関ピンに起因した $\theta = 0^\circ$ ($B//c$ 軸)のピークとイントリンジックピン, もしくはランダムピンに起因した $\theta = 90^\circ$ ($B//ab$ 面)のピーク[11, 12]が存在している. 1-2 T 以下の低磁場では, 両試料ともに $J_c(0^\circ)$ が $J_c(90^\circ)$ よりも大きくなっている. すなわち, 低磁場側で BZO ナノロッドは c 軸相関ピンとして非常に強く働くことを示している.

次に, BZO 添加量の影響を議論するため J_c^c / J_c^{\min} という値を導入する. ここで, J_c^c は $J_c(0^\circ)$ のことで, J_c^{\min} は $J_c(\theta)$ において最も低い J_c である. 従って, J_c^c / J_c^{\min} は $J_c(0^\circ)$ のピークの大きさを端的に表現したもので, ピークが存在しない場合は, J_c^c / J_c^{\min} はゼロになる. Fig. 6 に, 様々な温度での J_c^c / J_c^{\min} の磁場依存性を示す. 両試料とも J_c^c / J_c^{\min} はマッチング磁場近傍以下の低磁場領域でゼロより大きかったが, 磁場の増加に伴い一旦減少し,さらなる磁場の増加で反対に增加了. 低磁場において, 3.5BZO-doped Er123 film の J_c^c / J_c^{\min} は

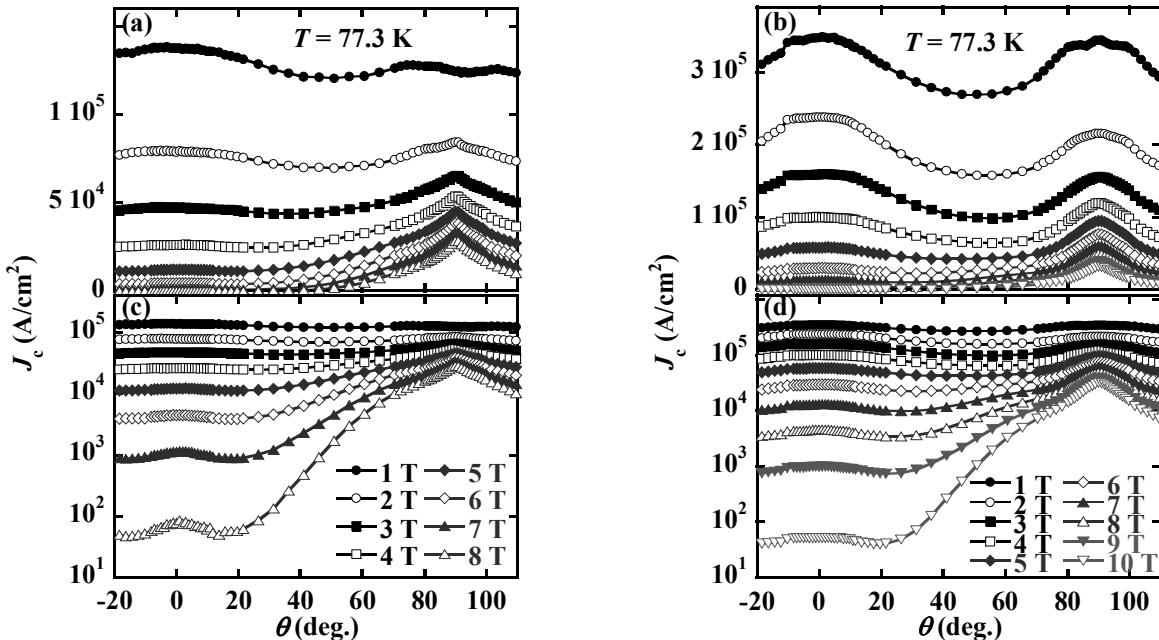


Fig. 5 Angular dependence of J_c at 77.3 K for (a), (b) 1.5BZO-doped Er123 film and for (c), (d) 3.5BZO-doped Er123 film. (a), (c) Linear and (b), (d) logarithmic plots for the focusing low- J_c region.

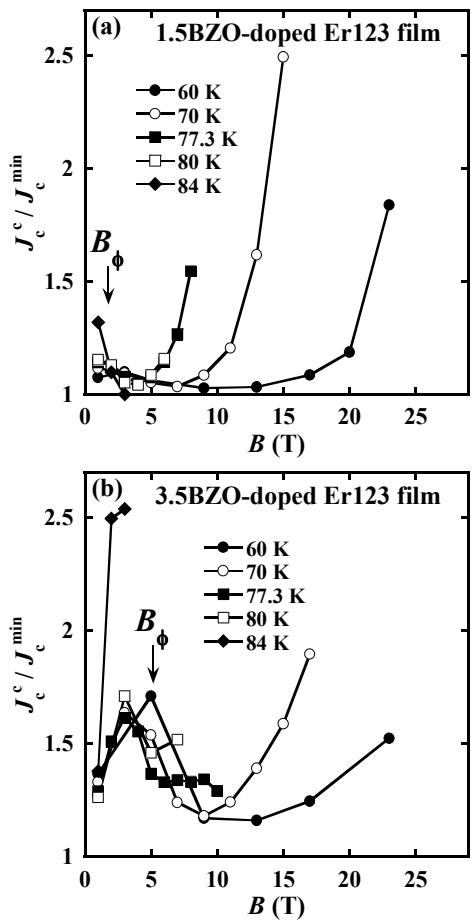


Fig. 6 Peak height of $J_c(\theta)$ at $B \parallel c$ -axis as a function of magnetic field for (a) 1.5BZO-doped Er123 film and (b) 3.5BZO-doped Er123 film.

1.5BZO-doped Er123 film に比べ大きかった。しかし、高磁場では、反対に 1.5BZO-doped Er123 film の J_c^c / J_c^{\min} の方が 3.5BZO-doped Er123 film に比べ大きくなつた。すなわち、低磁場の J_c^c / J_c^{\min} はナノロッド密度と相関があることから、低磁場の $J_c(0^\circ)$ のピークは BZO ナノロッドによるものと結論付けられる。一方で、不可逆磁場近傍の高磁場の J_c^c / J_c^{\min} はナノロッド密度の増加に伴い小さくなつた。これは、電気抵抗率測定により見積もつた高磁場の $\Delta\rho_n^{\max}$ の振る舞いと同様であつた。さらに、高磁場における BZO を添加した両試料の $\Delta\rho_n^{\max}$ と J_c^c / J_c^{\min} の値は c 軸相関ピンが刃状転位である pure Er123 file に比べ非常に低くなつた。それ故、BZO ナノロッド密度の増加で減少する $\Delta\rho_n^{\max}$ や J_c^c / J_c^{\min} に特徴付けられる $B \parallel c$ 軸方向の $\rho(\theta)$ のディップや $J_c(\theta)$ のピークは刃状転位が関連している可能性がある。すなわち、BZO ナノロッド導入薄膜における c 軸相関ピンニング特性は TEM の結果より導かれたナノロッド密度とナノロッドの傾き、及び刃状転位により決定すると推測される。

4.まとめ

BZO ナノロッドを有する Er123 薄膜試料について、TEM による組織観察、及び電気抵抗率、臨界電流密

度の磁場、温度、磁場印加角度依存性より c 軸相関ピンとしての働きについて詳細に調べた。BZO ナノロッドはターゲットに添加する BZO を増加させると、ナノロッド密度は向上するが、ナノロッド径はほぼ変わらないことが分かつた。さらに、ナノロッド密度の増加によりナノロッドの傾き方向がより c 軸に揃うことが分かつた。 $B \parallel c$ 軸方向の電気抵抗率の角度依存性のディップ、及び臨界電流密度の角度依存性のピークの詳細な測定により、磁束固体、液体領域共に、低磁場側では BZO ナノロッド密度の増加で c 軸相関ピンとしての働きが向上することが分かつた。さらに高磁場側では BZO ナノロッド密度の増加で c 軸相関ピンとしての働きが低下することが分かつた。これは、マッチング磁場近傍以下の低磁場では、BZO ナノロッドが有効に働くが、高磁場では BZO ナノロッドと刃状転位の競合により c 軸相関ピンニング特性が決定すると考えられる。

謝辞

本研究は科研費(20-6749)の助成を受けたものである。

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, D. E. Peterson, Nat. Mater. **3** (2004) 439.
- [2] M. Mukaida, T. Horide, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, Y. Yoshida, O. Miura, K. Matsumoto, K. Yamada, N. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L952.
- [3] M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, T. Nojima, S. Okayasu, Physica C **468** (2008) 1652.
- [4] S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, J. Phys. Conf. Series **51** (2006) 271.
- [5] S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 122501.
- [6] M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, T. Nojima, S. Okayasu, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, T. Horide, P. Mele, K. Matsumoto, APEX **1** (2008) 031703.
- [7] M. Mukaida, M. Ito, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Saito, K. Koike, F. Hirose, S. Ohshima, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1623.
- [8] K. Yamada, A. Ichinose, Y. Shingai, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, S. Toh, K. Kaneko, N. Mori, M. Mukaida, Physica C **445-448** (2006) 660.
- [9] S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, M. Miura, Y. Ichinose, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 3656
- [10] M. Peurla, H. Huhtinen, M. A. Shakhev, K. Traito, Yu. P. Stepanov, M. Safonchik, P. Paturi, Y. Y. Tse, R. Palai, R. Laiho, Phys. Rev. B **75** (2007) 184524.
- [11] L. Civale, B. Maiorov, J.L. MacManus-Driscoll, H. Wang, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, A. Serquis, R.N. Arendt, IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 2808.
- [12] M. Tachiki, S. Takahashi, Solid State Commun. **70** (1989) 291.