

重イオン照射した高温超伝導薄膜の ハイブリッド磁束ピンニングによる高臨界電流密度化

Enhancement of critical current density by hybrid effect of flux pinning
in heavy-ion irradiated high- T_c superconducting thin films

末吉 哲郎¹⁾, 上瀧 哲也¹⁾, 藤吉 孝則¹⁾, 光木 文秋¹⁾, 池上 知顯¹⁾, 石川 法人²⁾

Tetsuro SUEYOSHI, Tetsuya Koutaki, Takanori FUJIYOSHI, Fumiaki MITSUGI, Tomoaki IKEGAMI, Norito ISHIKAWA

¹⁾熊本大学 ²⁾原子力機構

(概要)

BaZrO₃ ナノ粒子のサイズ、空間分布を制御した BaZrO₃/YBa₂Cu₃O_y 擬似多層膜の c 軸方向へ、200 MeV の Xe イオンを照射し、1次元ピンと3次元ピンの組み合わせからなる磁束ピンニングのハイブリッド効果について調べた。BaZrO₃ ナノ粒子のサイズが大きくなると、重イオン照射で形成される柱状欠陥にトラップされない磁束線や柱状欠陥から折れ曲がって外れる磁束線の一部(キンク)に対し、BaZrO₃ ナノ粒子が有効にピン止め作用することで、高温もしくは高磁場領域での臨界電流密度 J_c が向上した。また、 c 軸方向から逸れて相関して配列した BaZrO₃ ナノ粒子を含む照射試料において、高温領域で磁場を高くすると、 c 軸方向付近に J_c と n 値の磁場角度依存性において負の相関が現れた。これらの結果は、柱状欠陥のような1次元ピンとナノ粒子のような3次元ピンの組み合わせによる磁束ピンニング、すなわちハイブリッド磁束ピンニングにおいて、3次元ピンのサイズや空間分布もまた重要な役割を担っていることを示唆している。

キーワード:

高温超伝導線材, 臨界電流密度, 柱状欠陥, ナノ粒子, 複合効果

1. 目的

希土類系高温超伝導体 REBa₂Cu₃O_y は、他の高温超伝導物質と比較して磁場中で高い臨界電流密度 J_c を有するために、特に電力分野への応用が期待されている。このような超伝導応用では、超伝導材料の低ノイズおよび低電力損失での動作に必要な高 J_c 化が要求されるために、超伝導体内に侵入している磁束線を強くピンニングすることが重要となる。このために、有効なピンニングセンターとなり得るナノスケールの格子欠陥や不純物を、人工的に試料内へ導入する試みが近年数多く行われている¹⁻²⁾。

この中でも、磁束線と形状が同じである線状の格子欠陥や不純物、いわゆる1次元ピンは、その方向の印加磁場で J_c の飛躍的な向上を図ることができる¹⁻³⁾。ただし、1次元ピンによる磁束ピンニングは有効にピン止めできる磁場方向の範囲が狭く、磁束ピンニングに異方性を生じる³⁾。また、1次元ピン固有に現れる磁束線のキンク変形から生じる顕著な熱活性運動のために⁴⁾、1次元ピンを用いた高 J_c 化において頭打ちが生じているとの指摘もある⁵⁾。

一方、球状の格子欠陥や不純物からなる3次元ピンは、ピン力は1次元ピンより劣るものの、磁束ピンニングに対して指向性を示さない形状のために、どの磁場方向にも等方的なピン力を示す⁶⁾。最近、MOD法で作製した REBa₂Cu₃O_y 薄膜において BaZrO₃ を導入すると、BaZrO₃ からなるナノ粒子が形成され、等方的に高 J_c を示すことが報告されている⁷⁾。

これらの異なる特徴をもつ1次元ピンと3次元ピンを同時に導入すると、磁束線のキンクもしくは傾斜磁場下で“階段状”に変形して1次元ピンにピン止めされる磁束線に対して、3次元ピンが補助的にピン止めすることにより、広範囲の磁場方向にわたって更に高い臨界電流密度の実現を期待できる⁵⁾。この1次元ピンと3次元ピンを複合した磁束ピンニングのハイブリッド効果が、最近注目されている^{8,9)}。

ここで、1次元ピンの欠点をアシストする3次元ピンは、ハイブリッド磁束ピンニングにおける“要”であり、3次元ピンの導入を積極的にチューニングすることにより、さらなる高 J_c 化の実現を期待できる。本研究では、ナノ粒子のサイズと空間分布を制御して導入可能な BaZrO₃/YBa₂Cu₃O_y 擬似多層膜¹⁰⁾ に対して重

イオン照射を適用することで、1次元ピンと3次元ピンを独立に導入し、3次元ピンのサイズと空間分布のハイブリッド磁束ピンニングに与える影響について明らかにする。

2. 方法

BaZrO₃/YBa₂Cu₃O₇ 擬似多層膜は、PLD法におけるターゲット切替法により SrTiO₃ 基板上に作製した¹⁰⁾。使用した KrF エキシマレーザーは、エネルギー密度 1 J/cm²、繰り返し周波数 5 Hz であり、酸素雰囲気ガス 300 mTorr の下で成膜を行った。基板温度 T_s における擬似多層膜の作製において、YBCO 層を堆積した後に BaZrO₃ を 1 パルスで堆積し、これを n 回繰り返して積層した試料を $T_s (1, n)$ と定義する。本論文では、 $n = 60$ の試料について議論を行う。ここで、全ての試料において YBCO 層の総堆積パルス数は 3625 パルス、多層膜全体の膜厚は約 260 nm である。成膜後は、600 Torr の酸素雰囲気中で室温まで自然冷却した。

重イオン照射は、原子力機構のタンデム加速器にて 200MeV の Xe イオンを用いて行った。ここで、Xe を用いた重イオン照射においては、電子的阻止能 $S_e = 2.9 \text{ KeV}/\text{\AA}$ のとき、径が約 8nm の円柱状欠陥を YBa₂Cu₃O₇ 薄膜内に形成し、 $5.0 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ の照射量まで YBa₂Cu₃O₇ 薄膜の超伝導性に大きなダメージを与えることなく、 J_c の向上を図れることが報告されている¹¹⁾。照射にあたり、擬似多層膜は、幅約 40 μm 、長さ 1mm のブリッジ状に加工した。入射イオンの方向は、YBa₂Cu₃O₇ 薄膜の c 軸に対して平行である。照射量は、全ての試料で $1.45 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり。これは、柱状欠陥と磁束線の密度が一致する磁場、すなわちマッチング磁場 B_0 に換算すると、 $B_0 = 3 \text{ T}$ に相当する。表 1 に、今回測定に用いた試料について示す。

臨界電流密度 J_c は、四端子法により電界基準 10^{-4} V/m を用いて定義した。印加電流の方向は磁場、 c 軸および柱状欠陥に常に垂直である。 J_c の磁場角度依存性は、電流と磁場の方向は常に直交させ、磁場と c 軸のなす角度を θ として測定を行った。磁束線の熱活性運動に関するパラメータとして、電流-電圧特性を $V \sim I^n$ で近似した時のべき指数 n 値があり、 $n \sim U_0/k_B T$ の関係が成り立つことが知られている¹²⁾。本研究では、1-10 $\mu\text{V/cm}$ の範囲の電流-電圧特性を用いて n 値の評価を行った。

表 1 測定試料.

Sample	Number of laser pulse for BZO, l	Number of bilayers, m	Growth temperature T_s [°C]	Pre-irradiation T_c [K]	Post-irradiation T_c [K]
780(1, 60)	1	60	780	88.2	86.7
810(1, 60)	1	60	810	88.6	87.4

3. 結果及び考察

図 1 に、65 K における 1 T, 3 T での照射前後の擬似多層膜の J_c と n 値の磁場角度依存性について示す。照射前において、780 °C 成膜の試料では $\theta = 90^\circ$ を除いてどの方向にも J_c, n 値ともにピークが現れていないのに対し、810 °C の試料では $\theta = 0^\circ$ を中心にブロードなピークが J_c, n 値の磁場角度依存性に出現している (図 1(a))。前者は、典型的なランダムピンによるものである⁶⁾。すなわち、780 °C 成膜の試料内の BaZrO₃ は、磁束ピンニングに対して指向性のない、ランダムに分布した球状のナノ粒子として分布しているものと考えられる。一方、後者は、 c 軸方向に相関した磁束ピンニングと同様の特徴が現れている。さらに興味深いことは、高磁場になると、この 810 °C の試

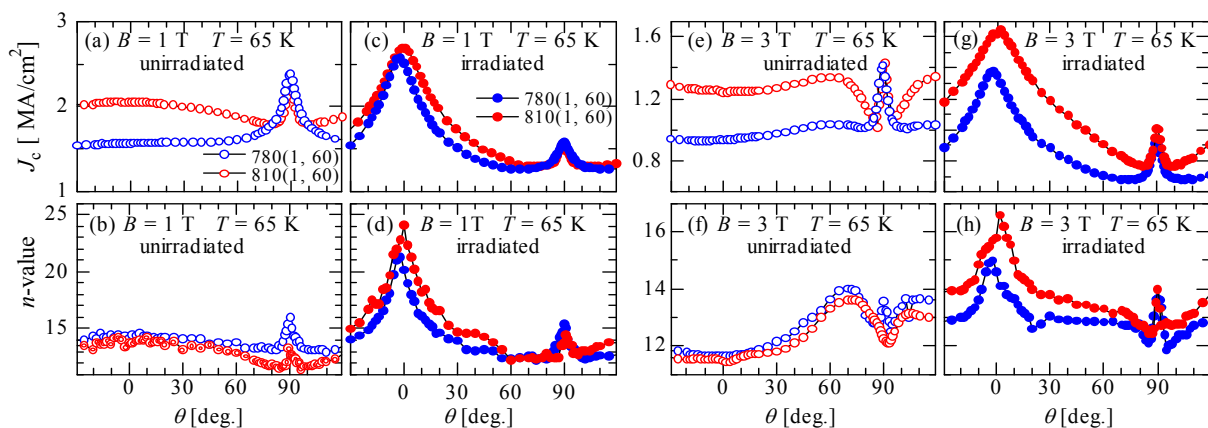


図 1. 照射前後の J_c と n 値の磁場角度依存性 (65 K).

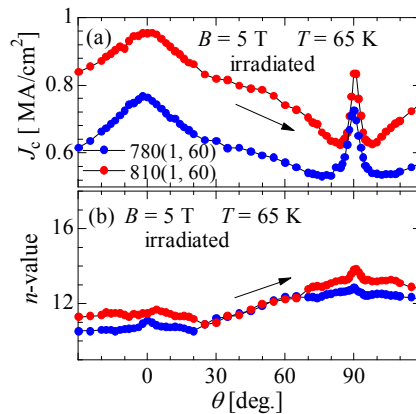


図2. 照射後、5Tにおける J_c と n 値の磁場角度依存性 (65 K).

料での J_c と n 値のブロードなピークは、 $\theta=0^\circ$ で極小値を示すようなディップ構造に変化し、一方で $\theta=60^\circ$ 付近にショルダーが生じるような振る舞いになる (図 1(e), (f)). BaZrO₃/YBa₂Cu₃O₇ 擬似多層膜では、BaZrO₃ ナノ粒子は YBa₂Cu₃O₇ 層の上下で相関して配列しやすいことが、TEM による断面像観察により報告されている^{13,14)}. さらに、BaZrO₃ の相関した析出物(ナノロッド)は BaSnO₃ より c 軸方向から逸れて成長しやすいが¹⁾、成膜温度を高くするとより真っ直ぐに成長する傾向がある⁵⁾. 以上より、810 °C の試料では、BaZrO₃ ナノ粒子は膜厚方向に相関して配列していると考えられ、ただしその相関した配列は c 軸方向から逸れている可能性がある。

照射後では、成膜温度にかかわらず、照射方向の $\theta=0^\circ$ あたりに顕著な J_c のピークが、1, 3T の両方において出現している(図 1(c), (g)). これは、照射によって形成された c 軸方向に相関した格子欠陥、すなわち円柱状欠陥による磁束ピンニングに起因している。照射前において、 $\theta=0^\circ$ 付近の J_c の振る舞いは780 °C と 810 °C の成膜試料間でかなり異なっていたが、照射後の1 T においては $\theta=0^\circ$ を中心とした J_c のピークの高さ、幅について両試料においてほとんど差はない。一方、磁場を増加すると、 $\theta=0^\circ$ 付近の J_c のピークの振る舞いに両試料の違いが現れてくる。図 2 に、照射後の5 T における J_c と n 値の磁場角度依存性について示す。810 °C の成膜試料における J_c は、 $\theta=90^\circ$ 付近を除く広い磁場角度範囲で、780 °C の試料と比較して明らかに高い J_c を示している。特に、 $\theta=0^\circ$ と 90° 間の磁場角度において、810 °C と 780 °C の試料間の J_c の差はより顕著になっているようであり、810 °C の試料の J_c の磁場角度依存性において $\theta=50^\circ$ 付近にショルダーが生じている(図 3(a)). ノンドープの YBa₂Cu₃O₇ 薄膜に対して c 軸方向に平行に柱状欠陥を導入した場合には、 J_c の磁場角度依存性における、このようなショルダーは観測されない¹⁵⁾. 一方、短いナノロッドとナノ粒子の両方を含む YBa₂Cu₃O₇ 薄膜においては、 J_c の磁場角度依存性において同様なショルダーが現れており、これは短いナノロッドとナノ粒子の空間分布によって傾斜した磁束線に対して有効にピン止めできる磁場方向が存在することによるものと考えられている¹⁶⁾. このことより、 J_c の磁場角度依存性に現れるショルダーの振る舞いは、柱状欠陥に対して傾いている磁束線を3次元ピンが補助してピン止めする、すなわちハイブリッド磁束ピンニングの1つの特徴の可能性がある。

照射後での810 °C と 780 °C の試料間の J_c のピークの違いは、主に BaZrO₃ ナノ粒子のサイズに起因すると考えられる。成膜温度に対する BaZrO₃ ナノ粒子のサイズの変化は、結晶成長時の薄膜表面上の付着原子のマイグレーションに関係する。低い成膜温度では、薄膜表面上の原子レベルのキックやステップの密度が比較的高く、これが付着原子のより最適な吸着サイトへの移動(マイグレーション)を妨げる作用をし、結果として結晶核の断片化を促進する¹⁷⁾. このため、780 °C の試料では BaZrO₃ ナノ粒子は比較的小さく、810 °C の試料と比較して磁束線のキックをピン止めするための3次元ピンとしては有効に作用しにくいと考えられる。ゆえに、810 °C の試料では780 °C の試料と比較して広範囲の磁場方向で J_c が高くなる。一方、マッチング磁場より低い低磁場では、磁束線はほとんど柱状欠陥にピン止めされ、BaZrO₃ ナノ粒子の影響は現れ難い。ゆえに、低磁場では810 °C と 780 °C の試料間に J_c の差はほとんど生じないと考えられる。

810 °C の試料における BaZrO₃ ナノ粒子の膜厚方向に相関した配列の影響もまた、高磁場において柱状欠陥の間に侵入する磁束線に対する有効な磁束ピンニングとして寄与している可能性がある。さらに、810 °C の試料では膜厚方向に相関して配置した BaZrO₃ ナノ粒子が c 軸方向から逸れている可能性があるために、これが傾斜磁場方向に対して有効なピンニングセンターとして作用し、 J_c の磁場角度依存性にショルダーとして現れているのかもしれない。 J_c の磁場角度依存性に与える BaZrO₃ ナノ粒子の空間分布の影響については、今後さらなる研究が必要である。

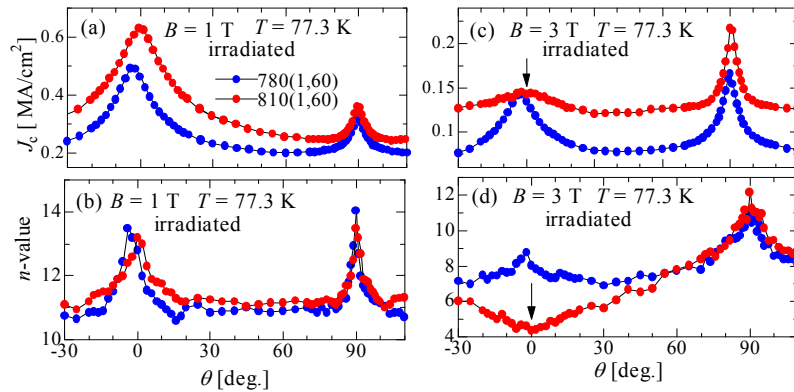


図3. 照射前後の J_c と n 値の磁場角度依存性 (77.3 K).

J_c の磁場角度依存性においてさらに注意すべきは、どの磁場においても810°Cと780°Cの試料間で $\theta=90^\circ$ 付近の J_c の振る舞いにほとんど差は生じていない。これは、柱状欠陥とBaZrO₃ナノ粒子のコンビネーション効果は、1次元ピンの方向を中心とした磁場方向の磁束ピンニングにのみ寄与することを示唆している。

一般に、 n 値と J_c の値には正の相関がある¹⁸⁾。図1(d), (h)に見られるように、照射後の3Tまでの低磁場において、 J_c と同様に n 値は $\theta=0^\circ$ 付近に鋭いピークを示している。一方、5Tになると、磁場が c 軸方向から傾斜するにしたがって J_c は減少するが、 n 値は逆に増加する磁場角度範囲がある。すなわち、一部の磁場角度の範囲で J_c と n 値に負の相関が現れる(図2中の矢印)。この現象は、また両試料において現れている。これまで、 J_c と n 値の負の相関については、固有ピンニング¹⁸⁾や双晶面によるピンニング¹⁹⁾のような周期的な磁束ピンニングが支配的な場合において観測されており、これらのピンニングセンターに磁束線が階段状に変形してピン止めされることにより生じると考えられている。また、この J_c と n 値の負の相関は磁場が減少すると消失する傾向がある¹⁸⁾。今回の実験結果においては、以下のように推測される：図2の J_c と n 値の負の相関は、磁場が柱状欠陥に対して傾斜すると、磁束線が階段状に変形し磁束線のキックを形成し、柱状欠陥に沿ってキックのスライディングが生じる²⁰⁾。すなわち、磁束線は柱状欠陥に沿ってピン止めされるが、その状態でスライド運動する状況になる。このため、 J_c と n 値の振る舞いに負の相関が生じるものと考えられる。ここで、試料中により多くの3次元ピンが存在すれば、磁束線のスライディング運動を抑制するものと期待できる。今回の測定試料においては、高磁場での階段状の磁束線の運動を抑制するためのBaZrO₃ナノ粒子の密度が不足していたために、5Tにおいて J_c と n 値に負の相関が現れたものと考えられる。

高温領域の J_c と n 値は、65Kでの振る舞いと異なってくる。図3に、77.3Kでの J_c と n 値の磁場角度依存性を示す。 $\theta=0^\circ$ 付近の J_c のピークは、65K, 1Tにおいては810°Cと780°Cの試料間でほとんど差は見られないが、77.3K, 1Tにおいては、810°Cの試料の方が明らかに高い値を示している。これは、810°Cの試料においてBaZrO₃ナノ粒子のサイズが大きいため、高温領域でさらに顕著になる磁束線のキック運動を有効に妨げていることによるものと考えられる。

さらに高温領域における興味深い現象として、810°Cの試料において磁場を高くすると $\theta=0^\circ$ 付近の J_c と n 値の振る舞いに負の相関が現れる(図3(c), (d))。すなわち、1Tにおいては J_c , n 値ともに $\theta=0^\circ$ 付近に鋭いピークを示すが、3Tになると J_c のピークは小さくなり、一方 n 値においては $\theta=0^\circ$ で極小値を示すようなディップ構造が現れる。ここで、この77.3Kでの J_c , n 値の磁場に対する振る舞いは、65Kでの振る舞いと明らかに異なっていることは注目に値する。

$\theta=0^\circ$ 付近での J_c と n 値の負の相関は、TFA-MOD法で作製したYBa₂Cu₃O_y薄膜においても観測されており、双晶面上に生じる階段状に変形した磁束線の運動に起因すると考えられている¹⁹⁾。また、この $\theta=0^\circ$ 付近での J_c と n 値の負の相関は、 $\theta=0^\circ$, $\pm 45^\circ$ の3方向に柱状欠陥を導入したYBa₂Cu₃O_y薄膜においても現れることが報告されている²¹⁾。以上の類似性より、810°Cの試料での、77.3Kでの $\theta=0^\circ$ 付近の J_c と n 値の負の相関もまた、階段状に変形した磁束線の運動に起因しているものと推測される。810°Cの試料では、膜厚方向に相関して配置したBaZrO₃ナノ粒子が c 軸方向から逸れている可能性があるために、 $\theta=0^\circ$, $\pm 45^\circ$ の3方向に柱状欠陥を導入した試料と同様に、 c 軸方向から逸れて相関したBaZrO₃ナノ粒子の配列に沿って、磁束線のスライディング運動が促進されているのかもしれない。

4. まとめ

BaZrO₃ナノ粒子のサイズ、空間分布を制御したBaZrO₃/YBa₂Cu₃O_y疑似多層膜に柱状欠陥を導入し、 J_c

と n 値の磁場角度依存性について調べた。780°C 成膜の試料と比較して、成膜温度の高い 810°C の試料の J_c は、高磁場、高温領域で高い値を示した。これは、柱状欠陥にトラップされていない磁束線や、柱状欠陥から一部外れている磁束線を、810°C の試料では BaZrO₃ ナノ粒子のサイズが大きいため、これらを有効にピン止めできることによるものと考えられる。さらに、810°C の試料では高温領域で磁場を高くすると、 J_c と n 値の負の相関が現れた。これは、膜厚方向から逸れて相関して配列している可能性のある BaZrO₃ ナノ粒子の空間分布に起因していると考えられる。これらの結果より、3次元ピンのサイズや空間分布は、1次元ピンと3次元ピンを複合したハイブリッド磁束ピンニングにおいて、非常に重要な役割を担っており、これをチューニングすることで、更に高い J_c を実現できる可能性があることが示唆される。

5. 引用(参照)文献等

- 1) P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 032002.
- 2) H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 062002.
- 3) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 648-651.
- 4) D. R. Nelson, V. M. Vinokur, Phys. Rev. B 48 (1993) 13060-13097.
- 5) B. Maiorov, S. A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J. A. Kennison, P. C. Dowden, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn & L. Civale, Nature Mater. 8 (2009) 398.
- 6) A. A. Gapud, D. Kumar, S. K. Viswanathan, C. Cantoni, M. Varela, J. Abiade, S. J. Pennycook, D. K. Christen, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 1502-1505.
- 7) M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 014013.
- 8) J. Hua, U. Welp, J. Schlueter, A. Kayani, Z. L. Xiao, G. W. Crabtree, W. K. Kwok, Phys. Rev. B 82 (2010) 024505.
- 9) M. Miura, B. Maiorov, S. A. Baily, N. Haberkorn, J. O. Willis, K. Marken, T. Izumi, Y. Shiohara, L. Civale, Phys. Rev. B 83 (2011) 184519.
- 10) T. Sueyoshi, M. Mori, K. Tsuchiya, K. Yonekura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, Physica C 484 (2013) 134-138.
- 11) K. Nakashima, N. Chikumoto, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, T. Kubo, A. Suzuki, T. Terai, Physica C 463-465 (2007) 665-668.
- 12) E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren, A. Gupta, M. W. McElfresh, R. J. Gambino, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 680.
- 13) T. Harada, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, R. Kita, Physica C 469 (2009) 1392-1395.
- 14) A. Ichinose, K. Naoe, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) 1144-1150.
- 15) T. Sueyoshi, T. Nishimura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, N. Ishikawa, Proc. of ICEC24-ICMC2012 (2012) 829-832.
- 16) G. Ercolano, M. Bianchetti, S. C. Wimbush, S. A. Harrington, H. Wang, J. H. Lee, J. L. MacManus-Driscoll, Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 095012.
- 17) H. Kai, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, T. Fujiyoshi, R. Teranishi, N. Mori, M. Mukaida, Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 025017.
- 18) L. Civale, B. Maiorov, J. L. MacManus-Driscoll, H. Wang, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn, A. Serquis, P. N. Arendt, IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 2801-2805.
- 19) S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. 33 (2010) 014006.

20) Th. Schuster, M. V. Indenbom, H. Kuhn, H. Kronmuller, Phys. Rev. B 50 (1994) 9499-9502.

21) T. Sueyoshi, T. Nishimura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, and N. Ishikawa, Phys. Procedia 36 (2012) 1570-1575.