

機関番号：17401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760236

研究課題名（和文）サンドイッチ型人工ピン導入法による高温超伝導多層膜の
高臨界電流密度化研究課題名（英文）Enhancement of critical current density by artificial pinning centers
in high - T_c superconducting multilayered films
with sandwich-structures

研究代表者

末吉 哲郎（SUEYOSHI TETSURO）

熊本大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：20315287

研究成果の概要（和文）：本研究では、超伝導単層と超伝導・不純物混合層を様々な挟み合わせて高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜を作製するサンドイッチ型人工ピン導入法により、磁場中の高臨界電流密度化（電気抵抗零で流せる電流密度の最大値）を試みた。不純物に BaZrO_3 を用いて、層厚（YBCO1 層の厚さ）と成膜温度により多層膜内の BaZrO_3 ナノ粒子の空間分布制御を行い、様々な臨界電流密度の磁場方向依存性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this work, an improvement of in-field critical current density J_c in high- T_c superconducting thin films were attempted by multilayering with sandwich structure which consisted of non-doped superconducting YBCO layers and BaZrO_3 -doped YBCO layers. We clarified that by controlling the YBCO layer thickness and the growth temperature, the distribution of the BaZrO_3 nano-particles and the angular dependence of J_c in $\text{BaZrO}_3/\text{YBCO}$ multilayered films varied in a controlled way.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：超伝導工学，電子物性工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：超伝導材料・素子，ナノ構造制御，低消費電力

1. 研究開始当初の背景

地球に負荷をかけない高効率なエネルギー利用を可能とする高温超伝導応用を実現するためには、磁場中で高い臨界電流密度 J_c （電気抵抗零で流せる電流密度の最大値）をもつ高温超伝導線材の開発が求められる。ここで、磁場中の J_c は、超伝導体中に生じる量子化磁束とナノサイズの格子欠陥や不純物との相互作用、すなわち磁束ピンニング特性に

よって決まる。現在、高温超伝導 REBCO 線材に、ナノスケールの格子欠陥や不純物を積極的に人工ピンとして導入するプロセス開発が、日米欧を中心に活発に進められている。

これまで報告されている人工ピン導入法では、ピンの導入量がある量以上に増加すると、 J_c は逆に低下し、それ以上の J_c 向上が見込めないのが現状である。この原因として、（1）過剰な不純物導入は J_c の向上に対して

よりも、超伝導性の劣化や超伝導電流の有効経路の減少の方へ大きく寄与する、(2) 導入したピンは必然的にランダムな空間分布となるケースが多く、これと弾性変形した量子化磁束の相互作用により、ピン力の打ち消し合いが生じてしまう、ということが考えられる。これらの要因により、多くの人工ピン導入の報告があるにも関わらず、未だ高磁場の J_c が実用レベルに達していない現状にある。

2. 研究の目的

本研究では、PLD 法におけるターゲット切替法を用いて、超伝導層(超伝導性を維持し超伝導電流を流す層)とピン導入層(高臨界電流密度を実現する層)の2種類の層を様々に挟み合わせデザインした高温超伝導 $YBa_2Cu_3O_y$ 多層膜を作製するサンドイッチ型人工ピン導入法により、磁場中の高臨界電流密度化を図る。サンドイッチ型人工ピン導入法では、以下のことが期待される。

(1) 不純物を含まない超伝導層を“挟む”ことにより、超伝導性の劣化を抑えることができ、また超伝導電流のパスが確保される。

(2) ピン導入層の間にピンを含まない超伝導層を“挟む”ことで、量子化磁束の縦方向の弾性変形を緩和することができ、ピンの打ち消し合いを抑制できる。このことにより、導入したピンのポテンシャルを十分に引き出し、少ドープ量(超伝導性の向上にも寄与)で高 J_c 化を実現できる。

(3) 人工ピン導入において、ピン物質の選定、ピンの導入量というパラメータに加えて、ピン導入層/超伝導層の空間分布という新たなパラメータにより、人工ピン導入条件を拡張できる。

ピン導入層には、球状に析出する Y_2O_3 と、柱状に析出する $BaZrO_3$ の2種類を母材料 $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO) に対するピン物質として導入する。超伝導層とピン導入層を様々に挟み合わせてデザインした YBCO 多層膜を作製し、その2層の空間分布に対する磁束ピンニング特性を明らかにし、高磁場での J_c 向上の指針を得る。

3. 研究の方法

本研究では、PLD 法におけるターゲット切替法を利用したサンドイッチ型人工ピン導入法により、高温超伝導薄膜の高臨界電流密度化を図る。ターゲット切替法は、成膜中にターゲットを切替ながら多層膜を作製する方法であり、切替のタイミングを調整することで多彩な多層膜を作製することが可能である。このサンドイッチ型人工ピン導入法においては、ピン導入層はいかに効率よく量子化磁束をピン止めするかという役割を担っているため、まずこの層におけるピンとなる不純物の導入条件の最適化を行う必要があ

る。

(1) $BaZrO_3$ ナノ粒子の堆積条件

ピン導入層は、 $BaZrO_3$ と YBCO の擬似多層膜という形で形成する。すなわち、ある膜厚で堆積させた YBCO の上に、 $BaZrO_3$ を“層”として形成せずに、互いに隔離した粒子として堆積するような、数パルス程度のレーザー蒸着により堆積し、これを繰り返すことで $BaZrO_3$ と YBCO の擬似多層膜を作製し、これをピン導入層として用いる。 $BaZrO_3$ が粒子として堆積する条件について、AFM 観察により $BaZrO_3$ 粒子のサイズ、密度を調べ、これらを制御するパラメータ(レーザーエネルギー、レーザーパルス数、レーザー周波数、基板温度、酸素圧など)について明らかにする。

(2) $BaZrO_3$ ナノ粒子の空間分布制御

$BaZrO_3$ の堆積レーザーパルス数、YBCO 層の膜厚、成膜温度を変化させて、 $BaZrO_3$ の薄膜面内および膜厚方向の空間分布の制御を試み、ピン導入層を形成する $BaZrO_3$ /YBCO 擬似多層膜を作製する。X 線回折や AFM による薄膜表面観察により、 $BaZrO_3$ の導入が YBCO 結晶構造に与える影響を調べ、擬似多層膜の超伝導転移温度や J_c 特性との関連性を議論する。これらの解析により、 J_c に対する $BaZrO_3$ ナノ粒子の空間分布の影響について明らかにする。

4. 研究成果

(1) $BaZrO_3$ ナノ粒子の堆積条件

YBCO 薄膜上に $BaZrO_3$ をレーザーパルス数 n で堆積したときの薄膜表面を AFM で観測した(図1)。比較のために、YSZ でも同様の堆積を試みた。数パルスの場合、堆積する $BaZrO_3$ はそれぞれ隔離し、数 10nm のナノ粒子として存在し、その密度はレーザーパルス数とともに増加することを確認した。一方、堆積レーザーパルス数 $n = 5$ 以下では、AFM 観察において、ナノ粒子は観測されなかった。これは、堆積パルス数が少ない場合、YBCO 薄膜表面に堆積する $BaZrO_3$ 粒子サイズは AFM の分解能以下の 10nm 以下である可能性があることが示唆された。

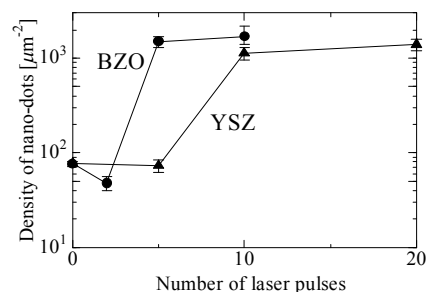


図1 レーザーパルス数と YBCO 薄膜上のナノ粒子密度の関係。

(2) BaZrO₃ ナノ粒子の空間分布制御

① YBCO 層厚と BaZrO₃ 堆積条件の最適化

YBCO 層厚と BaZrO₃ 堆積パルス数を変えて、擬多層膜の作製条件の最適化を行った。ここで、BaZrO₃ を m パルスで堆積し、これを n 層積層した試料を $B(m, n)$ と定義する。また、全ての試料において、YBCO 堆積の総パルス数を 3,625 パルスとした。このとき 1 層あたりの YBCO 層厚は、 n が大きいほど薄くなる。図 2 に、 $T = 77.3$ K、 $B = 1$ T の臨界電流密度 J_c の磁場角度依存性を示す。全磁場角度にわたって、BaZrO₃ の堆積数が低い試料 (B(3, 28), B(1, 42)) において、ドーブ無しの YBCO 薄膜より高い J_c を示している。また、多層膜においては、 $B \parallel ab$ すなわち $\theta = 90^\circ$ 付近でのみ J_c のピークを示しており、導入した BaZrO₃ がランダムな配置の 3 次元ピンとして作用していることが示された。また、 $\theta = 90^\circ$ 近の J_c は、全ての多層膜においてドーブ無しの YBCO 薄膜より高い値を示している。これは、BaZrO₃ と YBCO の多層構造により、層方向にドット状に分布している BZO が 2 次元的なピンニングセンターとして寄与していることを示している。

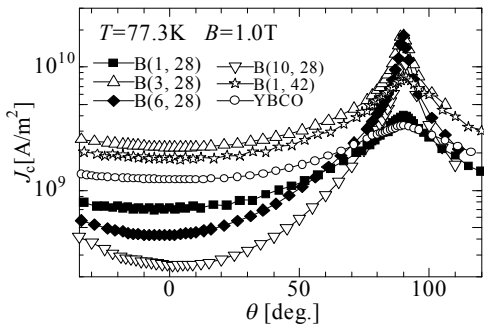


図 2 $T = 77.3$ K での BaZrO₃/YBCO 多層膜の臨界電流密度の磁場角度依存性。

② 微量の BaZrO₃ 堆積における多層膜作製

1 層あたりの BaZrO₃ の堆積パルス数を微量にしたときの多層膜における $T = 77.3$ K、 $B = 1$ T での J_c の磁場角度依存性を、図 3 に示す。他の多層膜と比較して、YBCO 層厚が薄い B(1, 84) において $B \parallel c$ においてブロードなピークが現れることを確認した。これは、各層の BaZrO₃ が膜厚方向に相関してほぼ同じ位置に配置したためと考えられる。

③ YBCO 層厚と成膜温度の多層膜への影響

図 4 に、BaZrO₃ の堆積パルス数を 1 パルスと固定し、層数が 60, 84, 110 層で、成膜温度 T_s がそれぞれ 780°C と 810°C で作製した多層膜の $B = 1$ T における J_c の磁場角度依存性を示す (成膜温度 T_s で作製した多層膜を $B(1, n)T_s$ と定義する)。 $T_s = 780^\circ$ C の多層膜におい

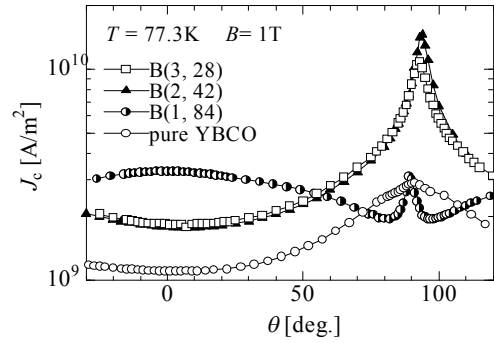


図 3 1 層あたりの BaZrO₃ を微量に堆積した多層膜の J_c の磁場角度依存性。

て、どの層数の擬多層膜も 77.3 K では c 軸方向のピークはみられず、導入した BaZrO₃ はランダムピンとして作用していると考えられる。一方、 $T_s = 810^\circ$ C の多層膜では、層数が多くなる (YBCO の層厚が薄い) と、 c 軸方向にブロードなピークが現れる。また、基板温度が高くなるほど $B \parallel ab$ 付近を除く範囲で、 J_c が大幅に増加している。この原因として、(a) 成膜温度が低い場合には、BaZrO₃ 付着原子の表面拡散距離が抑制されるために、BaZrO₃ ナノ粒子の空間分布はランダムになりやすい、(b) YBCO の層厚が薄くなると各層の BaZrO₃ ナノ粒子が膜厚方向に相関して配列しやすくなることが考えられる。

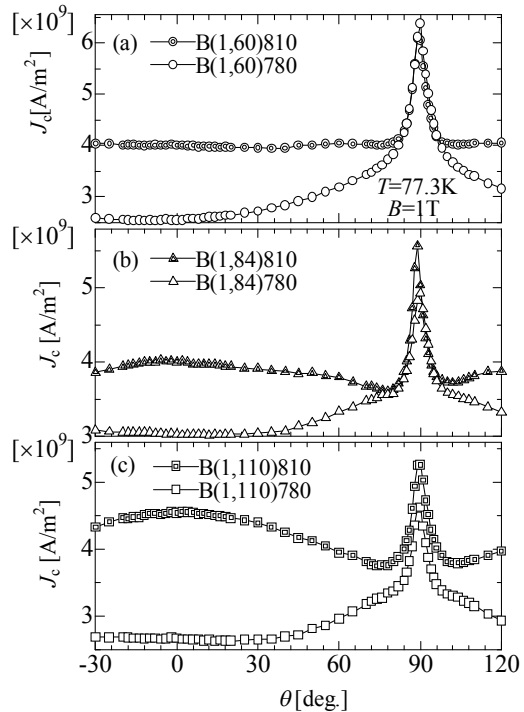


図 4 YBCO 層厚と成膜温度を変化させて作製した多層膜の J_c の磁場角度依存性。

以上より、サンドイッチ型人工ピン導入法において重要な役割を担う、ピン導入層におけるピンの空間分布の超伝導特性への影響について明らかにした。特に、ピンとしてBaZrO₃を選択した際、YBCO層厚と成膜温度によりピンの空間分布に大きな影響を与え、様々なJ_cの磁場方向依存性を示すことを明らかにした。

YBCO層厚や成膜温度により様々なJ_cの磁場角度依存性を示すピン導入層を用いて、サンドイッチ型人工ピン導入法により、更に異方性が少なくかつ高J_cをもつYBCO薄膜材料の実現が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Sueyoshi, S. Yutani, T. Sogo, A. Adachi, K. Yonekura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, N. Ishikawa, S. Awaji, K. Watanabe, “Angular dependences of critical current density in YBCO thin films with crossed columnar defects”, Physica C Vol. 47 (2010) pp.1295-1299 査読有
- ② K. Yonekura, A. Kugo, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, Y. Harada, M. Yoshizawa, T. Ikeda, S. Awaji, K. Watanabe, “Flux pinning properties of MgB₂ thin films with Ti buffer prepared by molecular beam epitaxy”, Physica C Vol. 47 (2010) pp.1461-1464 査読有
- ③ 藤吉孝則, 末吉哲郎, 春田正和, 米倉健志, 池上知顯, 石川法人, 淡路智, 渡辺和雄, “柱状欠陥を導入したYBa₂Cu₃O_y超伝導薄膜における電界-電流密度特性の磁場角度依存性”, 低温工学 44 巻 (2010) pp.517-522 査読有
- ④ T. Sueyoshi, K. Yonekura, R. Kajita, T. Fujiyoshi, M. Mukaida, R. Teranishi, H. Kai, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, S. Awaji, K. Watanabe, “Flux pinning properties of nano-rods comprised of BaMO₃ (M = Zr, Sn) in REBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films prepared by PLD method”, Physica C Vol. 469 (2009) pp.1396-1399 査読有
- ⑤ K. Yonekura, R. Kajita, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, T. Doi, H. Kitaguchi, S. Awaji, K. Watanabe, “Two-dimensional flux pinning in multilayered MgB₂/Ni thin films prepared by electron beam evaporation”, Physica C Vol. 469 (2009) pp.1567-1570 査読有

[学会発表] (計20件)

- ① 末吉哲郎, 西村太宏, 米倉健志, 藤吉孝則, 光本文秋, 池上知顯, ”3方向の柱状

欠陥を有するYBCO薄膜のJ_cとn値の磁場特性”, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月24日~27日, 神奈川工科大学, 神奈川 (*震災の影響により開催中止, 発表は成立)

- ② 末吉哲郎, 西村太宏, 米倉健志, 藤吉孝則, 光本文秋, 池上知顯, 石川法人, ”方向分散した柱状欠陥を含むYBa₂Cu₃O_y薄膜の臨界電流密度の磁場角度依存性”, 第83回2010年度秋季低温工学・超伝導学会, 2010年12月1日, かがしま県民交流センター, 鹿児島
- ③ 沖田健佑, 畠中裕宅, 末吉哲郎, 藤吉孝則, 土井俊哉, ”バイクリスタルSrTiO₃基板に作成したYBCO薄膜の第三高調波電圧誘導法によるJ_c測定”, 第83回2010年度秋季低温工学・超伝導学会, 2010年12月1日, かがしま県民交流センター, 鹿児島
- ④ T. Sueyoshi, T. Sogo, K. Yonekura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, N. Ishikawa, S. Awaji, K. Watanabe, “Influence of crossing angles of columnar defects on vortex glass transitions in YBCO thin films”, 23rd International symposium on superconductivity, November 2, 2010 Tsukuba, Japan
- ⑤ M. Haruta, T. Sueyoshi, T. Fujiyoshi, M. Mukaida, H. Kai, K. Matsumoto, P. Mele, T. Maeda, S. Horii, “Growth temperature dependence of pinning properties in ErBa₂Cu₃O_y thin films with nano-rods”, 23rd International symposium on superconductivity, November 2, 2010 Epochal Tsukuba, Japan
- ⑥ K. Yonekura, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, T. Doi, T. Nishimura, “Flux pinning properties of MgB₂ thin films on Al tape substrates by electron beam evaporation”, 23rd International symposium on superconductivity, November 2, 2010 Epochal Tsukuba, Japan
- ⑦ K. Okita, Y. Hatanaka, A. Adachi, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, T. Doi, “The inductive measurement of in-field critical current density of YBCO thin films using the third harmonic voltage method”, 23rd International symposium on superconductivity, November 2, 2010 Epochal Tsukuba, Japan
- ⑧ 末吉哲郎, 西村太宏, 米倉健志, 藤吉孝則, 光本文秋, 池上知顯, 石川法人, “高密度の柱状欠陥を導入したYBCO薄膜J_cとn値の磁場角度依存性”, 2010年第71回応用物理学学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎大学, 長崎
- ⑨ 米倉健志, 藤吉孝則, 末吉哲郎, 土井俊

- 哉，西川隆文，“電子ビーム蒸着法で Al テープ基板上に作製した MgB_2 超伝導薄膜の磁束ピンニング特性”，第 82 回 2010 年度春季低温工学・超電導学会，2010 年 5 月 13 日，川崎産業振興会館，神奈川県
- ⑩ 末吉哲郎，十河雄大，森脇聡，米倉健志，藤吉孝則，光木文秋，池上知顯，石川法人，“ $YBa_2Cu_3O_y$ 擬似多層膜の臨界電流密度に対する $BaZrO_3$ のドーブ量と重イオン照射の影響”，第 82 回 2010 年度春季低温工学・超電導学会，2010 年 5 月 12 日，川崎産業振興会館，神奈川県
- ⑪ 沖田健佑，足立明隆，末吉哲郎，藤吉孝則，土井俊哉，“第三高調波電圧誘導法による $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の磁場中臨界電流密度の測定”，第 82 回 2010 年度春季低温工学・超電導学会，2010 年 5 月 12 日，川崎産業振興会館，神奈川県
- ⑫ 末吉哲郎，十河雄大，米倉健志，藤吉孝則，光木文秋，池上知顯，石川法人，“YBCO 薄膜の磁束ピンニング特性に対する柱状欠陥の交差面の影響”，第 57 回応用物理学関係連合講演会，2010 年 3 月 18 日，東海大学，神奈川県
- ⑬ 藤吉孝則，米倉健志，末吉哲郎，土井俊哉，西川隆文，“Al 基板上に作製した MgB_2 薄膜の輸送特性”，第 57 回応用物理学関係連合講演会，2010 年 3 月 18 日，東海大学，神奈川県
- ⑭ 末吉哲郎，十河雄大，米倉健志，藤吉孝則，光木文秋，池上知顯，石川法人，淡路智，渡辺和雄，“交差した柱状欠陥を導入した YBCO 薄膜の臨界電流密度の磁場角度依存性”，第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会，2009 年 11 月 18 日，岡山大学，岡山
- ⑮ 足立明隆，沖田健佑，藤吉孝則，末吉哲郎，土井俊哉，“第三高調波電圧誘導法を用いた高温超伝導体の臨界電流密度の非破壊測定”，第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会，2009 年 11 月 18 日，岡山大学，岡山
- ⑯ T. Sueyoshi, S. Yutani, T. Sogo, A. Adachi, K. Yonekura, T. Fujiyoshi, F. Mitsugi, T. Ikegami, N. Ishikawa, S. Awaji, K. Watanabe, “Angular dependence of critical current densities in YBCO thin films with crossed columnar defects”, 22nd International symposium on superconductivity, November 3, 2009, Epochal Tsukuba, Japan
- ⑰ K. Yonekura, A. Kugo, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, Y. Harada, M. Yoshizawa, T. Ikeda, S. Awaji, K. Watanabe, “Flux pinning properties of MgB_2 thin films with Ti buffer prepared by molecular beam epitaxy”, 22nd International symposium on superconductivity, November 3, 2009,

Epochal Tsukuba, Japan

- ⑱ 藤吉孝則，末吉哲郎，米倉健志，足立明隆，光木文秋，池上知顯，知見康弘，石川法人，淡路智，渡辺和雄，“照射柱状欠陥を導入した $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の磁束ピンニング特性”，2009 年第 70 回応用物理学学会学術講演会，2009 年 9 月 9 日，富山大学，富山
- ⑲ 末吉哲郎，嶋田充剛，油谷真吾，茅野伊三郎，藤吉孝則，光木文秋，池上知顯，“ $BaZrO_3$, YSZ を用いた YBCO 擬似多層膜の磁束ピンニング特性”，第 80 回 2009 年度春季低温工学・超電導学会，2009 年 5 月 14 日，早稲田大学，東京
- ⑳ 末吉哲郎，油谷真吾，藤吉孝則，光木文秋，池上知顯，知見康弘，石川法人，“様々な傾いた柱状欠陥を含む YBCO 薄膜の臨界電流密度の磁場角度依存性”，第 80 回 2009 年度春季低温工学・超電導学会，2009 年 5 月 13 日，早稲田大学，東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末吉 哲郎 (SUEYOSHI TETSURO)
 熊本大学・自然科学研究科・助教
 研究者番号：20315287