

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760504

研究課題名（和文） YBCO薄膜の磁束ピン止め研究のための制御されたナノ欠陥の作製

研究課題名（英文） Fabrication of controlled nanodefects for flux pinning studies of YBCO thin films

研究代表者

Bagarinao Katherine (BAGARINAO KATHERINE)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号：00357758

研究成果の概要（和文）：本研究では、既に製膜された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜に制御されたナノスケール欠陥(ナノ欠陥)を導入し、上から下まで、かつ、簡単な方法を調べた。従来のアルゴンイオンミリングと併せ、エッチングマスクとして約 100 nm 直径の柱状細孔を有するナノポーラス陽極酸化アルミナ自立膜を用いられ、YBCO 薄膜にナノ欠陥を導入した。ナノ欠陥の導入により、YBCO 薄膜の臨界電流密度及び磁束ピン止め特性を大きく向上させることが達成した。

研究成果の概要（英文）：This study explores a top-to-bottom, straightforward method for introducing controlled nanoscale defects into already grown superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) thin films. Nanoporous anodic aluminum oxide free-standing membranes having columnar pores ~100 nm in diameter were utilized as etching masks in conjunction with conventional argon ion milling to introduce the nanodefects in the YBCO films. Significant enhancements in the critical current density and flux pinning properties of the YBCO thin films were achieved through the introduction of the nanodefects.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：高温超電導、YBCO 薄膜、ナノポーラス陽極酸化アルミナ自立膜、アルゴンイオンミリング、欠陥、磁束ピン止め、臨界電流密度

1. 研究開始当初の背景

近年、一般式 $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (式中、RE は、Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb から選ばれる 1 種の原子を表す。) で表される高温超電導酸化物からなる超電導薄膜の製造プロセス技術は著しい進展を遂げている。(RE)BCO 薄膜

を基板上に成膜する方法としては、パルスレーザー蒸着法 (PLD 法)、真空蒸着法、各種のスパッタ法、化学蒸着法 (CVD 法)、MBE 法、塗布熱分解法 (MOD 法) 等の各種の方法が用いられる。この (RE)BCO 薄膜形成において自然に導入される薄膜中の結晶欠陥、量子化磁

束の移動を制限する磁束ピン止めとして作用することが知られており、臨界電流密度 J_c が決まる。そこで、成膜時に導入されるピン止めを制御して、得られる (RE)BCO 薄膜の J_c を向上すべく、薄膜成長にナノ組織制御を施すことによって、(RE)BCO 薄膜に人工的な結晶欠陥を高密度に導入するプロセス開発がされている。

2. 研究の目的

(RE)BCO の中に、産業応用のために開発されている材料として YBCO 薄膜であるが、製膜時の成膜条件を種々変えることにより自然に導入される結晶欠陥の密度を制御することは極めて困難である。このように、成膜時に自然に導入されるピン止めを制御することは困難であるので、得られた (RE)BCO 薄膜の J_c を向上すべく、人工的にピン止めすることが重要な課題となっている。人工ピン法では、最大の J_c が得られるように、結晶欠陥の分布や密度を制御して薄膜中に導入することを可能になるが、実際には超電導マトリクス内部に導入された結晶欠陥の分布がランダムであり、かつ、その欠陥の寸法を制御するのが困難である。また、YBCO 薄膜に柱状欠陥を簡便な方法で導入する研究に関しては、重イオン照射以外の方法はまだ開発されていない。さらに、原理的に重イオン照射は複雑であり、かつ、製造にスケールアップが難しいという問題がある。このように、YBCO 薄膜において、大面積であって、制御された結晶欠陥を簡便に導入する方法が無いのが

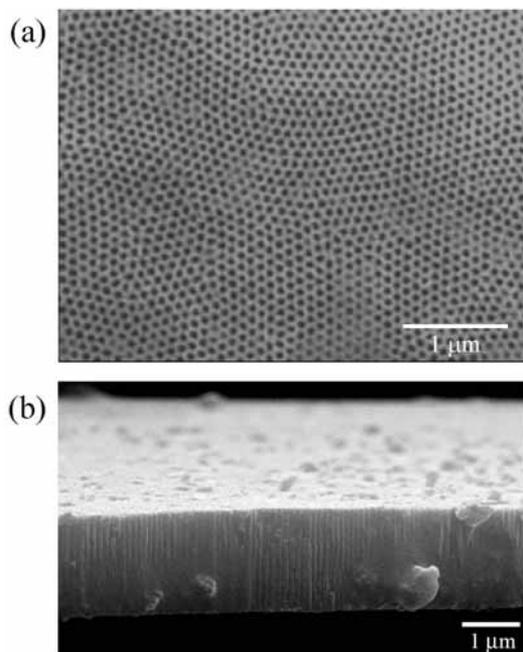


図 1. 表面に PMMA 層が施されていない、市販のナノポーラスアルミナ自立膜 (Nanomaterials 社) の (a) 上面と (b) 断面の走査電子顕微鏡写真。

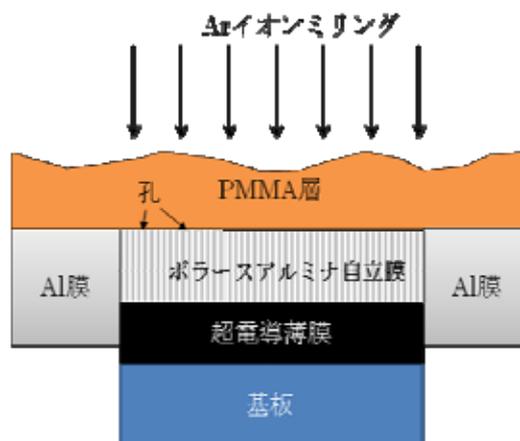


図 2. 基板上に製膜された超電導薄膜の上に載置されたナノポーラスアルミナ自立膜は、Al 膜を陽極酸化して得られた膜であって、その上に保護膜としての PMMA (ポリメタクリル酸メチル) 層が設けられており、該 PMMA 層を介して、アルゴンイオンミリング処理されることを模式的に示している。

現状である。本研究は、YBCO 薄膜にナノスケール欠陥を導入する方法を検討し、 J_c の向上を目指す。

3. 研究の方法

ナノテクノロジーで開発され、様々なナノ組織の作製の研究が進めてきている陽極酸化ナノポーラスアルミナ (以下、AAO という) 自立膜が、孔の寸法と分布が決まっているので、人工ピンを導入するために利用可能な材料と考えられる。但し、陽極酸化プロセスに使用する酸溶液は YBCO を溶解するため、YBCO 薄膜上に AAO を直接作製することは不可能である。そこに多くの市販の AAO 自立膜があるが、通常の厚さは約 $100\mu\text{m}$ で、厚すぎるためアルゴンイオンミリングのマスクとして使用できない。一方、 $1\sim 5\mu\text{m}$ の極めて薄い AAO 自立膜は非常に脆く、破損しやすいという欠点がある。そこで、マスクとして使えるように、PMMA (ポリメタクリル酸メチル) からなる保護層を有する薄い AAO 自立膜を用いられる。実験に用いた市販の AAO 自立膜は、面積は 5mm 角で、周囲を取り巻く Al 膜は約 2.5mm である。六角形で配置した孔は 100nm 程度で、厚みは $1\sim 2\mu\text{m}$ である (図 1)。方法については、高温超電導 YBCO 薄膜の上に、AAO 自立膜を載置し、次いで、アルゴンイオンミリングを行う (図 2)。そして、アルゴンイオンミリングにより、AAO 自立膜の下にある YBCO 薄膜が中にナノスケールの欠陥が導入される。

アルゴンイオンミリング装置は、伯東株式会社製 (型式: 3-1BE、試料室の真空度: 大気圧 $\sim 6 \times 10^{-4}$ Pa、ビーム直径: 3cm 、ビーム加

速電圧:300V、イオン電流密度:1 cm²あたり 1 mA(入射角度 0° の時)を用いた。尚、アルゴンガス流量は 5.0 sccm で、試料室の圧力は 4 × 10⁻² Pa と指定した。ビームの電圧は 300V、入射角度は 0° で、ビームが安定するまで 2 分でウォーミングアップさせ、エッチングは 15 ~ 60 分間に行った。サンプルステージの面内回転速度は 4.0 rpm と指定した。

尚、イオンミリングは薄膜にダメージを与えるので、イオンミリング時に酸素欠損などが生成してしまい、YBCO 薄膜の酸素不足を防ぐため 450 °C で 1 時間酸素熱処理アニールを行った。

4. 研究成果

PLD 法、フッ素フリーMOD 法、及び共蒸着法で作製した YBCO 薄膜中にナノ欠陥の導入を試みたが、試料のうちにフッ素フリーMOD 法の薄膜は元々の結晶欠陥が一番少ないため、ナノ欠陥を導入後に MOD 薄膜の J_c 値が大きく向上させることができた。詳細については以下説明する。

図 3 (a)に示すように、フッ素フリーMOD 法で製膜した後 (as-grown) の YBCO 薄膜 (膜厚 ~ 700 nm) すなわちミリング前の表面形態を走査電子顕微鏡観察 (SEM) で観測した。図 3 (b)は、30 分間ミリングした後の SEM の結果を示し、イオンによるミリングのダメージ領域が確認された。白い矢印は代表的なダメージを受けた領域を示している。

更に、欠陥の密度が増加したことを

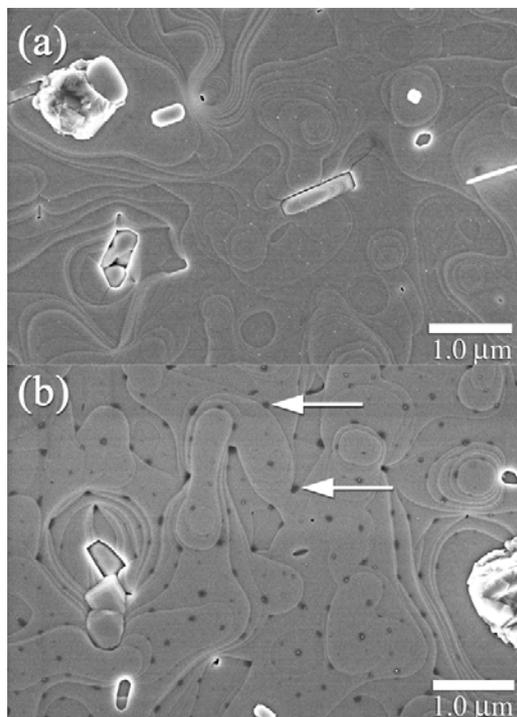


図 3. フッ素フリーMOD 法の YBCO 薄膜の (a) as-grown と (b) 30 分間でミリングした後の走査電子顕微鏡写真。

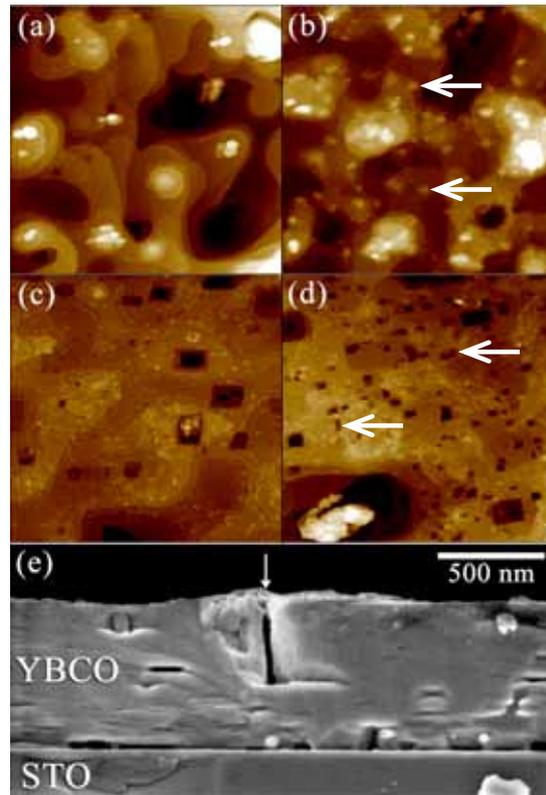


図 4. フッ素フリーMOD 法の YBCO 薄膜の (a) as-grown と (b) 30 分間でミリングした後の走査電子顕微鏡写真。

0.15vol%Br(臭素)-エタノール溶液のエッチング及び原子間力顕微鏡 (AFM) 観測で確認した (図 4 参照、(a) as-grown、(b)ミリングしたサンプル。(c)-(d)はエッチングした後、それぞれの AFM 画像)。AFM 画像に示すように、微細構造について、as-grown サンプルと比較して、ミリングしたサンプルの表面形態は基本的に同様に見えるが、白い矢印が示しているように、スパッタの残骸が観察される。エッチング後に、自然の欠陥またはミリングで導入された欠陥は、AFM で観測されるエッチピットとして現れている (白い矢印で示す)。As-grown と比較して、ミリングしたサンプルのエッチピットの密度が 3 倍ぐらい増加したことが分かった。(e)は、エッチングした後の断面 SEM を示している。白い矢印は代表的なミリングによると思われる柱状欠陥を示している。しかし、エッチピットの密度は、AAO の細孔密度から期待する密度よりもはるかに低い (~ 4.56/μm²)、これは、PMMA 層の不均一性、及びミリングプロセス中に細孔の詰まりに起因することが考えられる。それにもかかわらず、PMMA 層の均一性及び AAO の質の改善によって、導入される欠陥の密度が多くなることが期待される。

ナノ欠陥を導入した後、図 5 に示すように、液体窒素中 77.3K において誘導法で測定した

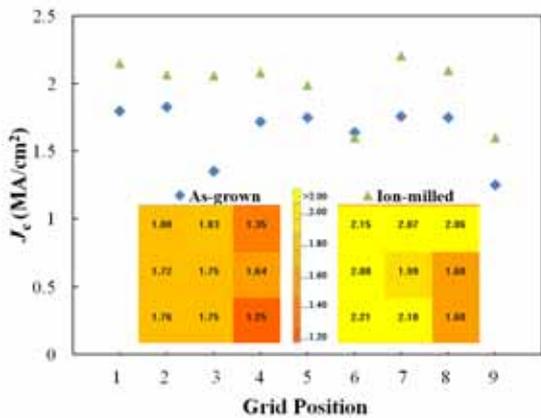


図5。As-grown 及びミリングした後の 77.3K において YBCO 薄膜の J_c 値の分布。

J_c (自己磁界中) の向上を確認した。 J_c の向上は最大 50% であって、単位幅の臨界電流は 150A/cm 以上を達成することができた。更に、もっと高い J_c の YBCO 薄膜(希土類添加あり)は、ナノ欠陥の導入により、最大 230A/cm を実現した。

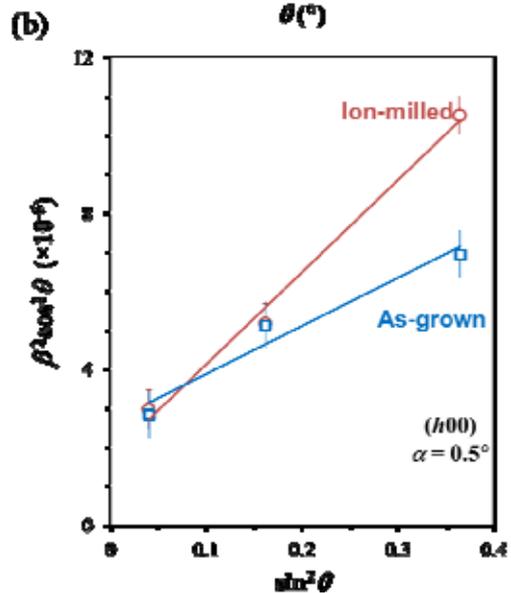
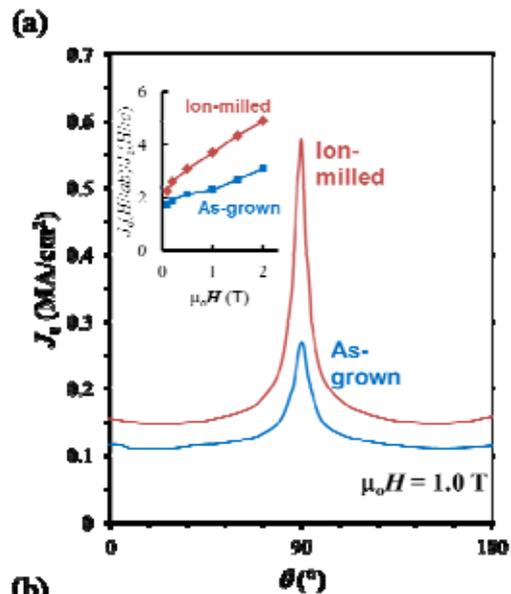
ナノ欠陥を導入したフッ素フリーMODのYBCO薄膜のピン止め機構を解明するため、 J_c の磁界角度依存性及びインプレーンX線回折の測定を行った(図6参照)。 J_c の磁界角度依存性は液体窒素中 77.3K, 2T までの磁界(H)に対して測定した。この評価により、磁界中ではミリングした後の試料の J_c の方が大きかった。また、 c 軸相関ピン ($H \parallel c$, $\theta = 0^\circ$) の寄与が少ないと見かけられるが、予想外にランダムピン及び ab 面相関ピン ($H \parallel ab$, $\theta = 90^\circ$) の寄与が大きくなることが分かった。図6(a)のインセットプロットで示しているように、磁界 2T まで $J_c(\theta)$ の異法性 ($J_c(H \parallel ab)$ と $J_c(H \parallel c)$ の比) が大きくなった。 ab ピンとランダムピンの原因を調べるために、Grazing 入射角度のインプレーンX線回折測定を行い、インプレーンマイクロストレーンを評価した。結果は、as-grown に比較してナノ欠陥を導入した YBCO 薄膜の方が酸素欠損によるインプレーンマイクロストレーンは高いことを確認した。そして YBCO 薄膜の微細構造を調べたときに、多くの積層欠陥の存在が確認されたため、ランダムピンと ab 相関ピンは、ミリングで引き起こす積層欠陥周辺部における酸素欠損に起因すると考えられる。

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 1 件)

K. Develos-Bagarinao, S. C. Wimbush, H. Matsui, I. Yamaguchi, and J. L.



MacManus-Driscoll, Enhanced flux pinning in MOD $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films by ion milling through anodic alumina

図6。(a)磁界 1T、77.3K において J_c の角度依存性の評価。(b) Grazing 入射角度のインプレーンX線回折測定結果。

templates、Superconductor Science & Technology、査読有、25 巻、2012、065005、<http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/25/6/065005>

[学会発表](計 4 件)

K. Develos-Bagarinao, H. Matsui, I. Yamaguchi, S. C. Wimbush, and J. L. MacManus-Driscoll、YBCO 膜におけるナノ欠陥の導入方法の検討(2)

Investigation of Methods for Introducing Nanodefects in YBCO Films (2)、2012 年春季応用物理関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、東京都、早稲田大学

K. Develos-Bagarinao and H. Matsui、Introduction of Controlled Nanoscale Defects in YBCO Films Prepared by Fluorine-Free Metalorganic Deposition、24th International Symposium on Superconductivity、2011 年 10 月 25 日、東京都 タワーホール船堀

K. Develos-Bagarinao、H. Matsui、S. C. Wimbush、and J. L. MacManus-Driscoll、Introduction of Controlled Nanosized Defects in YBCO Thin Films、Superconductivity Centennial Conference (EUCAS 2011)、2011 年 9 月 20 日、オランダ The Hague、World Forum

K. Develos-Bagarinao、H. Matsui、S. C. Wimbush、and J. L. MacManus-Driscoll、YBCO 膜におけるナノ欠陥の導入方法の検討(1) Investigation of Methods for Introducing Nanodefects in YBCO Films (1)、2011 年春季応用物理関係連合講演会、2011 年 3 月 26 日、神奈川県、神奈川大学

(MACMANUS-DRISCOLL JUDITH)

ケンブリッジ大学・材料冶金部門・教授

Wimbush Stuart (WIMBUSH STUART)

インダストリアル リサーチ リミテッド・主任研究員

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：高温超電導酸化物薄膜にナノスケールの結晶欠陥を導入する方法

発明者：Bagarinao Katherine

権利者：独立行政法人 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2012-051518

出願年月日：2012 年 3 月 8 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Bagarinao Katherine

(BAGARINAO KATHERINE)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号：00357758

(2) 連携研究者

松井 浩明 (MATSUI HIROAKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号：50431490

(3) 研究協力者

MacManus-Driscoll Judith