BaSnO₃ 添加 Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 薄膜の磁場中超伝導特性と微細構造観察鶴田 彰宏^{*1,†}, 吉田 隆^{*1}, 一野 祐亮^{*1}, 一瀬 中^{*2}, 松本 要^{*3}, 淡路 智^{*4}Superconducting Properties and Microstructures of
BaSnO₃-doped Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y Thin Films in a Magnetic FieldAkihiro TSURUTA^{*1,†}, Yutaka YOSHIDA^{*1}, Yusuke ICHINO^{*1},
Ataru ICHINOSE^{*2}, Kaname MATSUMOTO^{*3} and Satoshi AWAJI^{*4}

Synopsis: There has been a great deal of activity recently focused on REBa₂Cu₃O_y (REBCO) films with BaSnO₃ (BSO) nanorods. It is known that BSO nanorods exert a strong pinning force on the flux line along the *c*-axis of REBCO. Previously, we fabricated non-stoichiometric Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_y films with BSO nanorods. However, the superconducting properties and flux pinning properties of these films were inferior to those of BSO-doped YBCO films reported in the literature. In this study, we investigate the effect of the difference in Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (SmBCO) composition ratio on the flux pinning force of BSO nanorods. We fabricated BSO-doped Sm₁Ba₂Cu₃O_y film [SmBCO (*x*=0)] and BSO-doped Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_y film [SmBCO (*x*=0.04)]. From TEM observations, the BSO nanorods in SmBCO (*x*=0) had grown parallel to the *c*-axis of SmBCO. In SmBCO (*x*=0.04), however, the BSO nanorods were angled. We measured the magnetic field dependence of *J_c* and then estimated *F_p* from *J_c*-*B* curves at 77 K in *B*//*c*. The *F_p*^{MAX} value of SmBCO (*x*=0) and SmBCO (*x*=0.04) reached 24.5 and 14.8 GN/m³, respectively. Thus, the pinning force of BSO nanorods in SmBCO (*x*=0) was stronger than that of SmBCO (*x*=0.04). These results indicate that the composition ratio of SmBCO affects the growth of BSO nanorods in BSO-doped SmBCO films, and that the shape of BSO nanorods has an influence on the superconducting properties of SmBCO film in a magnetic field.

Keywords: BaSnO₃ nanorod, composition ratio, flux pinning force, Sm₁Ba₂Cu₃O_y, thin film

1. はじめに

超伝導転移温度 *T_c* が液体窒素温度 (77.3 K) を上回る REBa₂Cu₃O_y (REBCO: RE = Rare Earth) 銅酸化物超伝導体は、現在液体ヘリウムを冷媒として使用されている Nb-Ti や Nb₃Sn などの金属系超伝導体に代わる材料として、その実用化が期待されている。精力的な REBCO 線材研究の

結果、セラミックスである REBCO を配向性金属テープ上に薄膜として堆積させることで、フレキシブルな REBCO 線材の作製が可能となった¹⁻⁵⁾。現在では、フジクラ社や米国 SuperPower 社 (現 Furukawa-SuperPower) などによりキロメートル級線材の作製も可能となり、実用化に向けた検証実験も行われている⁶⁾。

超伝導線材は送電ケーブル以外に、超伝導電力貯蔵装置 (SMES) や磁気共鳴画像装置 (MRI、NMR) など、高磁場を発生可能な超伝導マグネットへの応用が期待されている^{7,8)}。その実用化のためには、数 T の磁場中で高い臨界電流密度 *J_c* を示す REBCO 超伝導線材の作製が必要不可欠である。REBCO 薄膜の磁場中超伝導特性を向上させる方法としては、REBCO 内部に磁束をトラップするナノサイズの磁束ピンニング点 (APC: Artificial Pinning Center) を導入する方法がある。これまで、様々な方法で APC を導入し、磁場中 *J_c* の向上が実現されてきた⁹⁻¹²⁾。APC のサイズや形状、密度はそのピンニング力が効率良く働く温度や磁場、磁場印加角度に大きく影響することが知られており、今後は、これらの各種パラメータを制御し、磁束ピンニング特性を任意に制御する技術が必要となる。APC の

Received December 12, 2012

^{*1} 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
Dept. of Energy Engineering and Science, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

^{*2} (財)電力中央研究所
〒240-0196 神奈川県横浜須賀市長坂 2-6-1
Central Research Institute of Electric Power Industry,
2-6-1, Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan

^{*3} 九州工業大学
〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1
Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku,
Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, Japan

^{*4} 東北大学金属材料研究所
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
Institute for Materials Research, Tohoku University,
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

† E-mail: tsuruta-akihiro11@ees.nagoya-u.ac.jp

導入例としては、 BaMO_3 (BMO: $M = \text{Zr, Sn}$ など) と表される Ba 複合酸化物がある。BMO はパルスレーザー蒸着法 (PLD 法: Pulsed Laser Deposition) などの気相成膜による REBCO 膜の成膜の際に、REBCO 内に添加すると自己組織化し、REBCO の c 軸方向に沿って伸びるナノロッドを形成することが知られている。また、その形状から BMO ナノロッドは c 軸に平行な磁場 ($B//c$) に対して強いピンニング力を有する 1 次元 APC (c 軸相関ピン) であることが知られている¹³⁾。P. Mele らは BaSnO_3 (BSO) を添加した YBCO 薄膜のピンニング力 F_p ($F_p = J_c \times B$) の最大値 (F_p^{MAX}) が 28.3 GN/m^3 (77 K , $B//c$) を示すと報告している¹⁴⁾。液体窒素温度でこの報告よりも高い値を示す報告は未だされていない。また、BMO はその添加量や成膜温度の制御により、ナノロッドの密度や直径、成長方向を制御可能であるという報告がされており¹⁵⁾、最も盛んに研究が行われている APC 材料の 1 つである。

これまで我々のグループでは、薄膜における T_c が YBCO よりも高い $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO) 薄膜を報告している。また、SmBCO はピンニングセンター (PC) となる Sm/Ba 置換型固溶体を形成し、磁場中において YBCO よりも高い J_c を示す特長がある¹⁶⁾。そのため、BMO ナノロッドなどの APC を導入する場合においてもターゲット組成比が $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 材料を用いて意図的に Sm-rich な薄膜を作製してきた¹⁵⁾。しかし、これまで多くの BMO 添加 Sm-rich SmBCO 薄膜の高い J_c 化を検討してきたが、BSO 添加 YBCO 薄膜のような高い F_p を示す成果を得てはいない。さらに詳細な分析や測定が必要ではあるが、現状の結果から考えられる原因として、薄膜を原子単位で制御し結晶成長させるエピタキシャル成長においては、母相のわずかな格子定数の違いや、母相組成の変化に伴う薄膜成長及び成膜条件の変化により添加物の形状やサイズが大きく変化する可能性が考えられる。K. Sudoh らは、 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜において a 軸配向部分を含まない c 軸配向膜を作製可能な基板温度が x の増加に伴い低温側へシフトすると報告しており¹⁷⁾、薄膜成長が SmBCO 組成により変化していることを示している。また、高真空かつ高温での薄膜成長における REBCO と BMO の状態図は明らかではないが、共に Ba を含むため、REBCO-BMO 間で Ba が移動し、REBCO あるいは BMO の組成や生成量に変化する可能性も考えられる。以上のように REBCO 母相の組成が BMO ナノロッドの形状や密度を変化させる可能性は大きいと推察される。

そこで本報告では、SmBCO 薄膜の組成が BMO ナノロッドの磁束ピンニング特性に与える影響を明らかにするために、 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [以下 SmBCO ($x=0$)] と $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [以下 SmBCO ($x=0.04$) と表記する] それぞれに BSO ナノロッドを導入した薄膜を作製し、その超伝導特性及び微細構造を比較検討した。

2. 薄膜作製及び評価方法

BSO 添加 SmBCO 薄膜は KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) エキシマレーザーを用いた PLD 法によって $\text{LaAlO}_3(100)$ 基板上に作製した。成膜酸素分圧を 0.4 Torr とし、レーザー周波数は 10 Hz で成膜を行った。ターゲット-基板間距離は 70 mm 、ターゲット表面におけるレーザーのエネルギー密度は 2.0 J/cm^2 とした。また、成膜基板温度は 810°C と一定にした。BSO はターゲット交換法 (Alternating Targets Method) により導入した。ターゲット交換法とは、SmBCO のみのターゲットと BSO のみのターゲットに交互にレーザーを照射し、基板上で SmBCO と BSO を混合する方法である。また、BSO の添加量は SmBCO ($x=0$) 膜、SmBCO ($x=0.04$) 膜ともに SmBCO ターゲットと BSO ターゲットへの照射パルス数比を $20:1$ と固定することで同一にした。どちらの試料においても、成膜後酸素気流中 350°C で 1.5 時間のポストアニールを行った。

作製した薄膜の結晶性の評価は X 線回折 (XRD) 法、微細構造観察には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。また、超伝導特性は、Quantum Design 社製の PPMS (physical properties measurement system) を用いて四端子法により電気抵抗率の温度依存性及び、電流-電圧 (I - V) 特性から測定した。 J_c を求める際の I - V 測定における臨界電流 I_c は、電界基準 $1 \mu\text{V/cm}$ を用いて定義した。作製した試料の膜厚は TEM 観察像から算出し、SmBCO ($x=0$) 膜では 300 nm 、SmBCO ($x=0.04$) 膜では 350 nm であった。BSO ナノロッド密度の算出は、TEM 観察像及びエッチャントとして $0.4 \text{ vol.}\%$ の $\text{Br-CH}_3\text{OH}$ (CH_3OH 希釈 Br_2) を用いてエッチングを行った試料表面を Dynamic Force Microscope (DFM) 観察し算出した。本研究の場合では、SmBCO に比べ BSO のエッチングレートが遅いため、エッチング後の試料表面 DFM 観察像において BSO ナノロッドが SmBCO に比べ相対的に突出して観察される。

3. 実験結果及び考察

3.1 微細構造観察

XRD 測定の結果から、作製した薄膜がともに c 軸配向膜であることを確認した。また、 ϕ -scan 測定から SmBCO 薄膜が基板に対して 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。エピタキシャル成長方位の関係は $\text{SmBCO}(001)[100]/\text{LaAlO}_3(001)[100]$ であった。

SmBCO 母相の組成の違いに対する微細組織の変化を調べるために、TEM により微細構造観察を行った。Fig. 1 (a), (b) にそれぞれ SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜の低倍率断面 TEM 観察像を示す。どちらの薄膜においても、薄膜全体に柱上の黒いコントラストで表される BSO ナノロッドが、高密度に基板表面から膜表面に向かって伸びていることが観察された。また、各 BSO ナノロッド内で同

Fig. 1 Cross-sectional TEM images of the 4.8 vol.% BSO-doped SmBCO films on LAO substrate. Figures (a) and (b) show the BSO-doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film and BSO-doped $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ film, respectively.

Table 1 Diameter of BSO nanorod (d_{BSO}), density of BSO nanorod (ρ_{BSO}), matching field (B_ϕ) and slope of BSO nanorod from the c -axis of SmBCO (α_{BSO}) for BSO-doped $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

x in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	d_{BSO} [nm]	ρ_{BSO} [μm^2]	B_ϕ [T]	α_{BSO} [$^\circ$]
0	14.3	900	1.86	2.68 ± 0.21
0.04	11.8	622	1.29	4.96 ± 0.28

方向のモアレ縞が観察され、BSO ナノロッドが SmBCO 内でエピタキシャル成長していることが確認された。この 2 つの薄膜における相違点としては、(a) SmBCO ($x=0$) 膜において、BSO ナノロッドが基板の法線方向に概ね直線的に成長しているのに対し、(b) SmBCO ($x=0.04$) 膜では、基板から膜表面への成長途中で曲がっているものや、分岐・結合しているものが多いことが挙げられる。Table 1 に SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜それぞれの BSO ナノロッド平均直径 d_{BSO} 、密度 ρ_{BSO} 、マッチング磁場 B_ϕ ($B_\phi = \phi_0 \times \rho_{\text{BSO}}$: ϕ_0 は磁束量子) 及び基板表面法線に対するナノロッドの平均傾き α_{BSO} を示す。また、Fig. 2 にナノロッドの直径 d_{BSO} 及び平均傾き α_{BSO} の算出概略図を示す。 α_{BSO} の算出は曲がったナノロッドに対しより精密な算出を行うために、ナノロッドを直線と近似可能な基板法線方向の微小距離 t' 内におけるナノロッドの上端と下端の基板平行方向に対するずれを g とし、式(1)を用いて各ナノロッドあたりの平均傾きを算出した。

$$\alpha = \frac{\sum \arctan(g/t') \times t'}{t} \quad (1)$$

これを観察可能なすべてのナノロッドに対して行い、全体の平均傾き α_{BSO} を算出した。また、成長途中で分岐しているナノロッドに対しては、Fig. 2(b)に示すように異なる 2 本のナノロッドと見なし取り扱った。断面 TEM 観察像

Fig. 2 Schematic diagram of d_{BSO} and α_{BSO} .

を用いた上記の算出法では、ナノロッドが TEM 像の奥行方向に傾斜している場合の傾きは算出できず、薄膜内における正確なナノロッドの傾きからは過小評価になってしまう。しかしながら、本研究において α_{BSO} は、SmBCO ($x=0$) 膜及び SmBCO ($x=0.04$) 膜のいずれの場合においても同様の手法を用い、それぞれ 200~300 本のナノロッドに関して算出した結果であるため、2 つの薄膜に導入されたナノロッドの傾きの大小を比較する上では整合性のとれた値であると考えられる。Table 1 より、SmBCO ($x=0.04$) 膜に比較し SmBCO ($x=0$) 膜において BSO

Table 2 The number of element ratios of Sn for Sm, and the molar concentration of Sn for SmBCO in BSO-doped $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ measured using SEM-EDX

x in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Element ratios		mol.% of BSO
	Sm	Sn	
0	1	0.144	12.6
0.04	1.04	0.160	13.3

Table 3 c -axis length, T_c and self-field J_c (J_c^{self}) of BSO-doped SmBCO and pure SmBCO

$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	c -axis length [Å]	T_c [K]	J_c^{self} [MA/cm ²]
Pure ($x=0$)	11.73	92.5	4.2
Pure ($x=0.04$)	11.74	92.9	3.5
BSO doped ($x=0$)	11.77	90.0	3.1
BSO doped ($x=0.04$)	11.78	90.4	2.2

ナノロッドが高密度に分布していることが確認され、それに伴いマッチング磁場も向上した。さらに、 α_{BSO} 及び Fig. 1(a)、(b)の比較から、SmBCO ($x=0$) 膜内の BSO ナノロッドがより直線的かつ基板に対して垂直に成長していることが確認された。したがって、SmBCO の c 軸に平行な磁場に対しては、SmBCO ($x=0.04$) 膜に比べ SmBCO ($x=0$) 膜がより強いピンニング力を有すると考えられる。

ここで、Table 2 に SEM-EDX により測定した各薄膜の Sm と Sn の元素数比及び SmBCO に対する Sn のモル濃度を示す。両薄膜において Sn の含有量が 13%と同程度であることがわかる。一方、Table 1 では SmBCO ($x=0$) 膜における BSO ナノロッドの直径及び密度がともに、SmBCO ($x=0.04$) 膜の BSO ナノロッドに比べ増加していることが確認された。つまり、両薄膜の作製条件及び Sn の含有量が同程度であるにも関わらず、SmBCO ($x=0.04$) 膜内における BSO の絶対量が少ないことになる。SmBCO ($x=0.04$) 膜において BSO が減少した原因としては、 $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ という組成比が SmBCO の化学量論比に比べ Ba が少ないために、成長途中において BSO に含まれる Ba が SmBCO の Ba-poor 相に取り込まれ、その結果 BSO が形成されなかった可能性が考えられる。Table 2 から算出すると、13.3 mol.%の BSO を含む SmBCO ($x=0.04$) 膜において BSO に含まれる 71%の Ba が SmBCO に取り込まれた場合、Sm : Ba の組成比が 1 : 2 となる。また、

Table 1 における ρ_{BSO} と d_{BSO} から算出した BSO ナノロッドの形成率を比較すると、SmBCO ($x=0$) 膜において添加した BSO の 100%がナノロッドを形成していると仮定した場合、SmBCO ($x=0.04$) 膜においてナノロッドを形成している BSO は 47%程度であり、50%以上の BSO が失われていることが確認された。したがって、BSO の Ba が SmBCO の Ba-poor 相に取り込まれると仮定した場合、SmBCO 母相の組成比は化学量論比に近づき、Sm-rich 組成ではなくなっていると考えられる。

以上の結果から、SmBCO 母相の組成比の違いにより、BSO ナノロッドの形状や密度が変化することが確認された。

3.2 自己磁場における超伝導特性

Table 3 に BSO 添加 SmBCO 薄膜の c 軸長と T_c 、自己磁場下における J_c (J_c^{self}) を示す。比較のために同様の成膜条件で作製した BSO を添加していない SmBCO 薄膜 (pure SmBCO 薄膜) の特性も示す。SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜の c 軸長が 11.77 nm と同程度であり、ともに pure SmBCO 薄膜の c 軸長 (11.73 nm 程度) よりも伸長していることがわかる。これは、SmBCO と BSO の格子ミスフィットによって SmBCO 格子が c 軸方向に引張応力を受けたためであると考えられる¹⁸⁾。また、pure SmBCO 薄膜の T_c がそれぞれ 92.5 K ($x=0$)、92.9 K ($x=0.04$) であるのに対し、BSO 添加 SmBCO 薄膜では 90.0 K ($x=0$)、90.4 K ($x=0.04$) と共に 2.5 K の低下を示した。 J_c^{self} についても同様の傾向を示し、pure SmBCO 薄膜において 4.2 MA/cm² ($x=0$)、3.5 MA/cm² ($x=0.04$) であったのに対し、BSO 添加 SmBCO 薄膜では 3.1 MA/cm² ($x=0$)、2.2 MA/cm² ($x=0.04$) と共に低下した。Gurevich らは、転位や結晶粒界などの欠陥周辺に生じた歪により、REBCO の超伝導電流導電面である Cu-O 面におけるキャリア (ホール) 密度が低下し T_c 低下の要因となることや、歪が弱結合として振舞うため J_c の低下にも影響することを報告している¹⁹⁾。本研究においては、BSO 添加 SmBCO 薄膜の c 軸長が伸長していることが確認されているため、 T_c 、 J_c^{self} の低下は BSO ナノロッド導入による SmBCO の歪が主な原因であると考えられる。しかし、3.1 節で述べたように、SmBCO ($x=0$) 膜と比較し SmBCO ($x=0.04$) 膜では BSO ナノロッドの形成量が半分程度である。つまり、BSO ナノロッドによる c 軸長伸長の影響は SmBCO ($x=0.04$) 膜において減少し、pure SmBCO 膜と比較して BSO 添加 SmBCO 膜の T_c 低下量が同程度である結果と一致しない。SmBCO ($x=0.04$) 膜における T_c 低下の原因としては、BSO ナノロッドによる c 軸長伸長の他に SmBCO の Cu とナノロッドを形成しなかった BSO に含まれる Sn の置換が挙げられる。REBCO においてキャリアの供給源である Cu が Sn 等の他原子に置換した場合、キャリアの供給量が減少し c 軸長の伸長と同様に T_c が低下すると考えられる。

Fig. 3 Magnetic field dependence of J_c at 77 K, $B//c$ for (a) BSO-doped SmBCO films and pure SmBCO films between 0-9 T and (b) BSO-doped SmBCO films between 0-1 T.

以上から、BSO ナノロッドを導入した SmBCO 薄膜は、その組成に関係なく BSO ナノロッド導入に起因した c 軸長伸長による T_c 、 J_c^{self} の低下が生じ、BSO ナノロッドの形成量が少ない SmBCO ($x=0.04$) 膜では、Cu-Sn 置換により T_c が低下する可能性があることが確認された。

3.3 磁場中超伝導特性

本節では、ピンニングセンター (PC) の密度や形状に依存した磁束ピンニング特性が顕著に現れる磁場中超伝導特性について検討を行う。**Fig. 3 (a)** に BSO 添加 SmBCO 薄膜と pure SmBCO 薄膜の c 軸に平行に印加した磁場に対する J_c の磁場依存性を示す。全磁場領域において BSO 添加 SmBCO 薄膜の J_c が pure SmBCO 薄膜の J_c に比べ向上していることがわかる。また、BSO 添加 SmBCO 薄膜間で比較すると SmBCO ($x=0$) 膜がより高い J_c を示し、1.8 T の磁場中で 1.36 MA/cm² と 1 MA/cm² を超える高い J_c を示した。一方、SmBCO ($x=0.04$) 膜では 1.5 T で 0.97 MA/cm² であり、SmBCO ($x=0$) 膜と比較し低い磁場中で 1 MA/cm² を下回っている。 J_c - B 曲線を F_p に換算した際の最大値 F_p^{MAX} は、それぞれ SmBCO ($x=0$) 膜において 24.5 GN/m³、SmBCO ($x=0.04$) 膜において 14.8 GN/m³ となり、SmBCO ($x=0$) 膜が非常に強い磁束ピンニング力を有していることがわかる。

BSO ナノロッドなどの c 軸相関ピンを導入した試料の J_c - B 曲線には、磁場が増加しても J_c が低下しない平坦な部分 (テラス) が生じることが知られている²⁰⁾。**Fig. 3 (a)** においても SmBCO ($x=0$) 膜、SmBCO ($x=0.04$) 膜ともに 1 T 付近でテラスが観察された。このテラスは、超伝導薄膜内部に侵入した全ての量子化磁束が PC にトラップされている場合に生じ、磁場が増加すると全ての量子化磁束を PC でトラップできなくなり J_c の低下が始まる。つまり、高

磁場側のテラス端は c 軸相関ピンが最も強いピンニング力を示す磁場であると考えられる。**Fig. 2 (a)** において、SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜のテラス端をそれぞれ白矢印と黒矢印で示した。それぞれの磁場は 1.8 T ($x=0$) と 1.5 T ($x=0.04$) であり、SmBCO ($x=0$) 膜のテラスがわずかに高磁場まで伸びていることがわかる。これらは **Table 1** で示したそれぞれのマッチング磁場 1.86 T ($x=0$)、1.29 T ($x=0.04$) とほぼ一致する。つまり、1 T 付近の磁場下においては BSO ナノロッドに量子化磁束が 1 対 1 の関係で捕捉されていることが推察される。

Fig. 3 (b) に 1 T までの低磁場領域における BSO 添加 SmBCO 薄膜の J_c の磁場依存性を示す。SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜がともに、自己磁場から 0.2 T 程度まで磁場の増加に伴い J_c が鋭く減少し、1 T 付近においては J_c の低下が緩やかになっている。しかし、自己磁場から 0.1 T までの磁場領域に注目すると、SmBCO ($x=0$) 膜の J_c が SmBCO ($x=0.04$) 膜の J_c に比べ、その減少が緩やかであることがわかる。低磁場における J_c は、粒内の J_c に比べ低い粒界の J_c が支配的となり決定されると報告されている²¹⁾。しかし、本研究において、XRD による ϕ スキャン測定から算出した粒界の傾きを表す $\Delta\phi$ はどちらの薄膜においても 1.5° 程度であり、低磁場における J_c 減少の挙動の違いは粒界に依存したものではないと考えられる。

低磁場において超伝導体内に侵入する量子化磁束の数密度は小さい。そのため、侵入した量子化磁束間の相互作用はほとんど無視することができ、量子化磁束は粒界や欠陥、APC など様々な PC を経由し屈曲しながら侵入する Vortex glass 相をとる。SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜では、その結晶性に大きな差異はなく、粒界や欠陥の数密度や大きさが同程度であると考えられるため、この低磁場におけ

Fig. 4 Magnetic field angular dependence of J_c at 77 K for (a) BSO-doped SmBCO films and pure SmBCO films in 1 T, (b) BSO-doped SmBCO films in 3 T.

るピンニング力も APC である BSO ナノロッドに依存していると考えられる。BSO ナノロッド 1 本に着目した場合、円柱状ピンニングセンターにおける単位長さあたりの磁束ピンニングエネルギー u_0 は、London 方程式と Ginzburg-Landau 方程式を解くことによって求めることができ²²⁾、

$$u_0 \approx \frac{1}{2} \varepsilon_0 \ln \left(1 + \left(\frac{C_0}{\sqrt{2} \xi_{ab}} \right)^2 \right) \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\varepsilon_0 = (\phi_0 / 4\pi \lambda_{ab})^2$ 、 C_0 は PC の半径であり、 $\lambda_{ab} = \lambda_0 (1-t)^{-0.5}$ は ab 面内におけるロンドンの磁場侵入長、 $\xi_{ab} = \xi_0 (1-t)^{-0.5}$ は ab 面内のコヒーレンス長である。また、 $t = T/T_c$ である。SmBCO ($x=0$) 膜及び SmBCO ($x=0.04$) 膜の u_0 を、 $\lambda_{ab} = 220$ nm、 $\xi_{ab} = 3.90$ nm を用い、それぞれ $u_0^{x=0}$ 、 $u_0^{x=0.04}$ とし算出すると、 $u_0^{x=0} \approx 1.98 \times 10^{-12}$ J/m と $u_0^{x=0.04} \approx 1.59 \times 10^{-12}$ J/m であり、 $u_0^{x=0} > u_0^{x=0.04}$ である。SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜では、 T_c が同程度であるため、 λ_{ab} 及び ξ_{ab} は一定である。つまり、 u_0 は C_0 のみに依存し、 $C_0^{x=0} > C_0^{x=0.04}$ であるから、 $u_0^{x=0} > u_0^{x=0.04}$ となる。したがって、低磁場 Vortex glass 相において、局所的に量子化磁束をトラップしている BSO ナノロッドのピンニング力は、SmBCO ($x=0.04$) 膜に比べ直径の大きな SmBCO ($x=0$) 膜が強く、0.1 T までの磁場領域において J_c の低下が緩やかになったと考えられる。さらに、ナノロッドが c 軸に平行に伸びている長さ (c 軸相関長) を L_{eff} とすれば、1 本のナノロッド全体における磁束ピンニングエネルギー U は、

$$U = u_0 \times L_{eff} \quad (3)$$

と表される。Table 1 で示したように、SmBCO ($x=0$) 膜における BSO が SmBCO ($x=0.04$) 膜の BSO に比べ、 c 軸方向

により平行に成長しているため、 $L_{eff}^{x=0} > L_{eff}^{x=0.04}$ つまり $U^{x=0} > U^{x=0.04}$ であることがわかる。つまり、BSO ナノロッド 1 本当たりの要素ピン力は、ロッドの直径が太く、より c 軸に平行にナノロッドが成長している SmBCO ($x=0$) 膜のほうが強いと考えられる。

Fig. 4 (a)に 77 K, 1 T における BSO 添加 SmBCO 薄膜と pure SmBCO 薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を示す。Pure SmBCO 薄膜が $B//ab$ において最大値を示し、最小値を示す $B//c$ に向かって減少しているのに対し、BSO 添加 SmBCO 薄膜では、 $B//c$ において最大値を有し、 $\theta = 60 \sim 70^\circ$ 付近で最小値を示している。BSO 添加 SmBCO 薄膜において、SmBCO ($x=0.04$) 膜の $B//c$ ピークが 1.23 MA/cm² であるのに対して、SmBCO ($x=0$) 膜では 1.71 MA/cm² と大きく上回っている。一方、 $\theta = 30 \sim 70^\circ$ においてほぼ同様の挙動を示していることから、ナノロッドのピンニング力が働いていない磁場印加角度においては同程度の超伝導特性を有していることがわかる。つまり、 $B//c$ における SmBCO ($x=0$) 膜の J_c 向上の原因は、BSO ナノロッドのピンニング力が強く働いているためであると考えられる。Table 1 に示したように、BSO 添加 SmBCO 薄膜のマッチング磁場は共に 1 T より大きいため、SmBCO 内に侵入する量子化磁束は全て BSO ナノロッドにトラップされいていると考えられ、1 T におけるピンニング力は BSO ナノロッドの密度に依存しない。したがって、式(2)(3)で示した BSO ナノロッドの形状やサイズに依存した、ピンニング力の違いが 1 T においても J_c に影響していると考えられる。Fig. 4 (b)に 77 K, 3 T における BSO 添加 SmBCO 薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を示す。3 T においても、Fig. 4 (a)の 1 T の場合と同様に、SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜が共に $B//c$ で J_c の極大値を有し、

SmBCO ($x=0.04$) 膜の 0.49 MA/cm^2 に比べ SmBCO ($x=0$) 膜が 0.75 MA/cm^2 と上回っていることがわかる。また $\theta=30\sim70^\circ$ においては、わずかに SmBCO ($x=0.04$) 膜の J_c が SmBCO ($x=0$) 膜の J_c を上回っているが、その差は 0.05 MA/cm^2 程度で概ね同程度である。したがって、それぞれのマッチング磁場以上である 3 T においても、 $B//c$ に対するピンニング力はナノロッドの数密度や形状に依存していると考えられる。Fig. 4 (a)及び(b)から、 J_c の磁場印加角度依存性において $B//c$ を除く磁場印加角度では SmBCO ($x=0$) 膜と SmBCO ($x=0.04$) 膜の間に大きな差異はなく、2 つの薄膜間における、3 次元 PC の存在の有無や欠陥や転位の数密度に差異がないと考えられる。つまり、SmBCO ($x=0.04$) 膜において SmBCO 母相内に 3 次元 PC として働くとされている Sm-Ba 置換型固溶体²³⁾は形成されていないと考えられる。これは、3.1 節で SmBCO ($x=0.04$) 膜において BSO に含まれる Ba が Ba-poor 相に取り込まれ母相の SmBCO 組成が化学量論比に近づき、Sm-rich 組成ではなくなっているという TEM 観察像からの仮定と一致している。

以上の結果から、SmBCO 母相の組成により生じた BSO ナノロッドの形状及びサイズの相違が SmBCO 薄膜の磁束ピンニング特性を主に特徴付ける要因となっていることが確認され、SmBCO ($x=0.04$) 膜において PC として働く Sm-rich 相が形成されていないことが確認された。

4. まとめ

本研究では、BSO 添加 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の SmBCO 組成が BSO ナノロッドの磁束ピンニング特性に与える影響を明らかにするために、SmBCO ($x=0$) と SmBCO ($x=0.04$) 薄膜に BSO ナノロッドを導入した薄膜を作製し、その超伝導特性及び微細構造を比較検討した。その結果、SmBCO ($x=0.04$) 膜において、BSO ナノロッドの直径及び密度の減少が観察された。これは、Ba-poor な SmBCO 母相の Ba サイトに BSO の Ba が置換したためであると考えられる。

TEM 観察から、SmBCO ($x=0.04$) 膜では BSO ナノロッドが屈曲しており、SmBCO の c 軸方向から傾いて成長していた。対して、SmBCO ($x=0$) では BSO ナノロッドが直線的かつ、 c 軸方向に平行に成長していることが観察された。

BSO 添加 SmBCO 薄膜の自己磁場における T_c 及び J_c^{self} は、SmBCO 母相の組成に関係なく pure SmBCO 薄膜と比較して低下した。また、磁場中超伝導特性において、磁場を問わず $B//c$ では BSO ナノロッドの形状による影響が顕著に表れ、SmBCO ($x=0$) の J_c が向上した。1 T 及び 3 T における J_c の磁場印加角度依存性から、SmBCO ($x=0.04$) 膜に Sm-rich 相のピンニングによる影響は確認されなかった。

これらの結果から、BSO 添加 SmBCO 薄膜の SmBCO 母相の組成を変化させることにより、BSO ナノロッドの形状や密度が変化し、BSO に含まれる Ba の移動が SmBCO 母

相の Ba-poor 相に取り込まれることで磁束ピンニング特性が大きく変化することが確認された。

本研究の一部は、科学研究費補助金 (23226014, 19676005) の助成を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) Y. Iijima, M. Kimura, T. Saitoh and K. Takeda: "Development of Y-123-coated conductors by IBAD process," *Physica C* **335** (2000) 15-19
- 2) S. Hanyu, T. Miura, Y. Iijima, M. Igarashi, Y. Hanada, H. Fuji, K. Kakimoto, T. Kato, T. Hirayama and T. Saitoh: "Long-length GdBCO coated conductors with IBAD/PLD method," *J. Phys.: Conf. Ser.* **97** (2008) 12273
- 3) M. Igarashi, K. Kakimoto, S. Hanyu, C. Tashita, T. Hayashida, Y. Hanada, S. Fujita, K. Morita, N. Nakamura, Y. Sutoh, H. Kutami, Y. Iijima and T. Saitoh: "Remarkable progress in fabricating RE123 coated conductors by IBAD/PLD technique at Fujikura" *J. Phys.: Conf. Ser.* **234** (2010) 22016
- 4) A. Goyal, F.A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.P. Norton, C. Park, D.F. Lee, D.M. Kroeger, D.K. Christen, J.D. Budai and P.M. Martin: "High critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tapes using the RABiTs approach," *J. Supercond.* **11** (1998) 481-487
- 5) N. Kashima, S. Kubota, K. Shima, T. Doi, S. Nagaya, M. Inoue and T. Kiss: "Effect of Ni layer thickness on Cu-based $\{100\}$ $[001]$ textured substrate for coated conductor," *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 63101
- 6) Y. Shiohara, T. Taneda and M. Yoshizumi: "Overview of materials and power applications of coated conductors project," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010007
- 7) J. Zhu, W. Yuan, T.A. Coombs and Q. Ming: "Simulation and experiment of a YBCO SMES prototype in voltage sag compensation," *Physica C* **471** (2011) 199-204
- 8) H. Suematsu, R. Tanaka, M. Takahashi, H. Maeda, S. Ohshima, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Hamada, S. Matsumoto and T. Kiyoshi: "Development of next-generation NMR technology using HTS materials," *TEION KOGAKU* **48** (2013) 31-38 (in Japanese) 末松浩人, 田中良二, 高橋雅人, 前田秀明, 大嶋重利, 柳澤吉紀, 中込秀樹, 浜田 衛, 松本真治, 木吉 司: 「高温超伝導材料を利用した次世代 NMR 技術の開発」, *低温工学* **48** (2013) 31-38
- 9) 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ + BaZrO_3 ," *Nat. Mater.* **3** (2004) 439
- 10) S. Yasunaga, M. Mukaida, S. Horii, R. Kita, S. Kato, A. Ichinose, Y. Yoshida, K. Matsumoto, R. Teranishi, K. Yamada and N. Mori: "Pulsed laser deposition of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaZrO_3 nanoparticles by using a novel target," *Physica C* **463-465** (2007) 900-903
- 11) K. Matsumoto and P. Mele: "Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors," *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 14001

- 12) S.H. Wee, A. Goyal, Y.L. Zuev and C. Cantoni: "Tuning flux-pinning in epitaxial $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films via engineered, hybrid nanoscale defect structures," *Appl. Phys. Exp.* **1** (2008) 111702
- 13) T. Yoshimoto, G. Goto, M. Mukaida, R. Terasnishi, N. Mori, K. Yamada, S. Funaki, Y. Yoshida, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii and R. Kita: "An attempt to arrange BZO nanorods into ErBCO thin films," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3420-3422
- 14) P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: "Ultra-high flux pinning properties of BaMO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films ($M = \text{Zr}, \text{Sn}$)," *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 32002
- 15) T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takano: "Flux pinning properties and microstructure of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films with systematically controlled BaZrO_3 nanorods," *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 93905
- 16) M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida: "Addition of low- T_c nanoparticles dispersions to enhance flux pinning of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films," *Physica C* **445-448** (2006) 643-647
- 17) K. Sudoh, Y. Yoshida and Y. Takai: "Effect of deposition conditions and solid solution on the $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films prepared by pulsed laser deposition," *Physica C* **384** (2003) 178-184
- 18) T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Harada, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida and R. Kita: "Flux pinning characteristics of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films with the additional c -axis correlated pinning centers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3507-3510
- 19) A. Gurevich and E.A. Pashitskii: "Enhancement of superconductivity at structural defects in high-temperature superconductors," *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6213-6225
- 20) T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, M. Mukaida and S. Horii: "Flux-pinning properties and microstructure in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films with BaZrO_3 nanorods," *TEION KOGAKU* **44** (2009) 549-557 (in Japanese)
尾崎壽紀, 吉田 隆, 一野祐亮, 高井吉明, 一瀬 中, 松本 要, 向田昌志, 堀井 滋: 「 BaZrO_3 ナノロッドを導入した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における 磁束ピンニング特性と微細構造観察」, *低温工学* **44** (2009) 549-557
- 21) N.F. Heinig, R.D. Redwing, J.E. Nordman and D.C. Larbalestier: "Strong to weak coupling transition in low misorientation angle thin film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bicrystals," *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1409-1417
- 22) D.R. Nelson and V.M. Vinokur: "Boson localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays," *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13060-13097
- 23) M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, M. Muto, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, S. Awaji and K. Watanabe: "Superconducting properties in $\text{LTG-Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ + low- T_c nanoparticle films under low temperature and high magnetic field," *TEION KOGAKU* **41** (2006) 428-438
三浦正志, 吉田 隆, 尾崎壽紀, 一野祐亮, 武藤正和, 高井吉

明, 松本 要, 一瀬 中, 堀井 滋, 向田昌志, 淡路 智, 渡辺和雄: 「ナノサイズ低 T_c 相導入 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の低温高磁場超伝導特性」, *低温工学* **41** (2006) 428-438

鶴 田 彰 宏 1988 年 6 月生。2011 年名古屋大学工学部電気電子・情報工学科卒業。現在、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻博士前期課程 2 年。2013 年 4 月から同大学工学研究科エネルギー理工学専攻博士後期課程及び日本学術振興会 特別研究員 (DC1)。酸化物超伝導薄膜の線材応用に向けた磁束ピンニング機構に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会会員。

吉 田 隆 1998 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。(株)日立製作所、日立研究所 (国際超電導産業技術センター、超電導工学研究所出向含む)、1999 年から名古屋大学助手・准教授を経て、現在工学研究科教授。主に超伝導薄膜を含む酸化物系機能性薄膜の研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。

一 野 祐 亮 1975 年 7 月生。2004 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。2005 年から名古屋大学工学研究科助手を経て、現在同大学エコトピア科学研究所准教授。主として機能性酸化物薄膜の結晶成長及び機能性向上に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。

一 瀬 中 1961 年 10 月生。1987 年筑波大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年(財)電力中央研究所入所。1998~99 年米国ウィルコンシン大学客員研究員。2001 年 7 月より独立行政法人物質・材料研究機構客員研究員兼任。現在、主として酸化物超伝導体の線材化に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。

松 本 要 1982 年京都大学工学部金属加工学科卒業。1984 年同大学大学院工学研究科修士課程修了。同年、古河電気工業株式会社入社。1996~1999 年、(財)超電導工学研究所へ出向。2000 年から京都大学大学院工学研究科助教授を経て、現在九州工業大学大学院工学研究科教授。主として超伝導材料の作製プロセスと特性解析の研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、日本金属学会会員。工学博士。

淡 路 智 1988 年広島大学理学部物理学科卒業。1990 年同大学理学研究科物理学専攻博士課程前期修了。同年 4 月より東北大学金属材料研究所に勤務。同研究所助手を経て、現在同准教授。主に超伝導材料の基礎物性研究及び強磁場マグネットの開発に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、日本金属学会、日本応用磁気学会会員。工学博士。