研究論文

GdBa₂Cu₃O_y 薄膜における BaSnO₃ ピン止めセンターの微構造解析

三上 直哉^{*1,†}, 金子 賢治^{*1}, 寺西 亮^{*1}, 山田 和広^{*1}, 西山 武志^{*1}, 衣斐 顕^{*2},
飛田 浩史^{*2}, 吉積 正晃^{*2}, 和泉 輝郎^{*2}, 塩原 融^{*2}, 加藤 丈晴^{*3}

Microstructural Characterization of BaSnO₃ Pinning Center in GdBa₂Cu₃O_y Film

Naoya MIKAMI^{*1,†}, Kenji KANEKO^{*1}, Ryo TERANISHI^{*1}, Kazuhiro YAMADA^{*1},
Takeshi NISHIYAMA^{*1}, Akira IBI^{*2}, Hiroshi TOBITA^{*2}, Masateru YOSHIZUMI^{*2},
Teruo IZUMI^{*2}, Yuh SHIOHARA^{*2} and Takeharu KATO^{*3}

Synopsis: BaSnO₃ (BSO) doped GdBa₂Cu₃O_y (GdBCO) films were deposited on CeO₂ (200) substrates using the pulsed laser deposition (PLD) method. Both 2D and 3D microstructural characterization were carried out by transmission electron microscope with selected area electron diffraction patterns, scanning transmission electron microscope with energy dispersive X-ray spectroscopy and electron tomography. In the GdBCO film with BSO 7.5 mol% addition, BSO nanorods were observed with an average width of 8.7 nm, average length of 43 nm, volume fraction of 3.4%, and number density of $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Additionally, BSO nanorods were grown in the film with the tilted angle of approximately 0-30 degrees to the c-axis direction of GdBCO. Improvements of J_c were clearly due to the presence of these BSO nanorods.

Keywords: GdBa₂Cu₃O_y, BaSnO₃, PLD, pinning center, microstructure

(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version)

1. はじめに

GdBa₂Cu₃O_x (GdBCO) は、高温超電導体の中でも高い転移温度 (T_c = 約 95 K) と臨界電流密度 (J_c = 数 MA/cm²: 77 K、自己磁場) を有することから¹⁾、薄膜線材化によるパワーデバイスへの応用が期待されている。一方で、同材料の機器応用には高磁場中において高い臨界電流値 (J_c) が求められるが、磁場中での臨界電流密度 (J_c) の低下により十分な電流値を得るには至っていない。

磁場中で超電導体に電流を流すと、超電導体内に侵入した磁束にローレンツ力が働き、磁束が移動して磁束中の常電導電子に誘導起電力が発生して電気抵抗が生じ、その結果、 J_c が低下すると考えられている²⁾。この磁束の移動を抑

制するためには、磁束のピン止めセンターを膜中に人工的に導入する手法が効果的であり³⁾、ペロブスカイト構造を有するバリウム系酸化物が人工ピン止めセンター (APC) として有効である。これまでに、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法により作製された GdBCO 膜中に、BaSnO₃ (BSO)⁴⁾、BaZrO₃ (BZO)⁵⁾ や BaHfO₃ (BHO)⁶⁾ などの APC を導入することにより、磁場中の J_c を向上させることに成功している。更なる高 J_c 化には、膜中での APC の組織を制御することが必要であり、そのためには APC の形態や分散状態などの膜の微構造を解析し、それらの情報を薄膜作製プロセスへフィードバックすることが不可欠である。

微構造解析に関して、これまでに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた報告がなされているが、その殆どは 2 次元での組織観察であり、膜中での APC の奥行きや厚みに関する情報が看過されていた。これに対して、最近になり APC の形態の情報を正確に得る手法として、TEM トモグラフィ法が注目を浴びている⁷⁾。本法は、TEM 内で試料ホルダーを 1°~2°毎に傾斜させながら数十枚の 2 次元での連続傾斜投影像を取得し、それらをコンピューター上で立体的に再構築する手法である。

本研究では、PLD 法により作製した BSO 導入 GdBCO 膜の微構造を TEM 観察し、TEM トモグラフィ法を用いて APC の形態や分散状態を詳細に観察し、 J_c 特性との相関を明らかにすることを目的とした。

Received December 2, 2013

^{*1} 九州大学工学研究院材料工学部門

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

^{*2} 公益財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所
〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号

International Superconductivity Technology Center, Superconductivity
Research Laboratory, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa
213-0012, Japan

^{*3} 一般財団法人日本ファインセラミックスセンター

〒456-8587 愛知県名古屋市中区六野 2-4-1

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsumi, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi
456-8587 Japan

† E-mail: mikami@zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp

2. 実験方法

TEM 観察試料は、KrF エキシマレーザーを用いた PLD 法により、CeO₂/MgO/Hastelloy 基板上に BSO を 7.5 mol% 添加した GdBCO 膜⁶⁾を用いた。試料の薄片化は、集束イオンビーム (FIB) 装置 (FEI Quanta 200i 3D) を用いて行い、JEM-3200FSK (加速電圧: 300 kV) にて微細組織を観察した。膜の 3 次元像は、FEI 社の TECNAI-F20 を用いて -52° から 58° まで 2° ステップで連続傾斜像を取得した後、Inspect3D を用いた再構築、Avizo Fire 6.3 を用いた可視化、Amira 5.4 を用いた定量評価を経て構築した。

3. 結果と考察

3.1 磁場中における J_c 特性

BSO 導入前後の GdBCO 膜の 77 K における磁場中での J_c 特性を Fig. 1 に示す。自己磁場下における J_c は、BSO 導入前で 3 MA/cm²、導入後で 1 MA/cm² であり、BSO の導入により J_c は低下した。一方、0.5 T より高い磁場においては BSO 導入後の GdBCO 膜で高い J_c が得られ、磁場強度に対する依存性が低減している。また、Fig. 2 に示した 3 T における J_c の磁場角度依存性⁶⁾では、BSO の導入により全ての磁場角度に対して J_c が向上していることが分かる。これらの結果から、BSO が APC として有効に働くことが示された。

Fig. 1 Magnetic field dependence of J_c on the GdBCO films with and without BSO.

Fig. 2 Magnetic field angular dependence of J_c on the GdBCO films with and without BSO⁶⁾.

3.2 2次元微構造解析

Fig. 3 (a) に BF-TEM 像を、Fig. 3 (b) 及び Fig. 3 (c) に Fig. 3 (a) 中の①及び②の領域における電子線回折パターンをそれぞれ示す。GdBCO の c 軸方向と CeO₂ の (200) が合致していることから、GdBCO は CeO₂ 上にエピタキシャル成長していることが分かる。

Fig. 4 は試料の母相部分の断面の STEM 像である。写真縦方向が c 軸であり、観察部は膜の厚み方向の中央部である。母相中に粒状の析出物やロッド状の析出物、数百 nm 間隔で ab 軸に平行な面欠陥等が観察され、ロッド状の析出物は多くが母相の c 軸に対してほぼ平行に析出し、その平均幅は 8.7 nm であった。

Fig. 3 (a) Cross-sectional TEM image and (b) selected area electron diffraction patterns of domain ① and (c) domain ②.

また、Fig. 5 (a) から (c) に、EDS 点分析を行った箇所、観察箇所の分析結果、ロッド状析出物を含む部分の電子線回折像をそれぞれ示す。ロッド状析出物は Ba と Sn に富むこと、また、BSO の回折斑点が確認されたことから、ロッド状析出物が BSO であることが判明した。また、BSO の回折斑点が GdBCO の回折斑点に対して傾いているのは、制限視野をかけて撮影した BSO 粒子が、撮影方向に対し面内回転していたためだと考えられる。

3.3 3次元電子線トモグラフィ

Fig. 6 に試料の厚み方向における中央付近の再構築像を示す。この像より母相中にロッド状の BSO がほぼ均一に分散していること、大きな BSO は c 軸にほぼ平行に析出していることが観察され、BSO の平均長さが 43 nm、体積率が 3.4%、数密度が 2.7×10^{16} 個 cm^{-3} であることが分かった。この体積率は、BSO が 7.5 mol% になるよう添加した場合に見積もられる 2.9% より少し大きい値となったが、これは試料内の析出物が、連続傾斜の角度範囲が -52° から 58° と限られていたため、再構築の際に、ゴーストが生じてしまったためだと考えられる。

Fig. 6 の 3 次元再構築像において観察された BSO について、母相に対する偏角の分布とそれらの体積の合計を Fig. 7 に示す。各角度における左と右の棒グラフは、BSO の個数と合計体積をそれぞれ表している。角度が 30° を超えて偏角が大きくなるほど、粒子の個数に対する体積が著しく減少していることから、高い偏角を持つ粒子ほど微細となる傾向があることが推察される。

Fig. 4 Cross-sectional STEM image of the film.

以上の結果から、膜の組織観察と J_c との相関を考察する。Fig. 2 において、BSO を添加した GdBCO の $B//c$ の角度において J_c のピークが $B//ab$ のピークより幅広となった理由は、c 軸に対して $0 \sim 30^\circ$ の偏角をなす長いロッド状のピン止め効果が強かったためと考えられる。また、粗大なロッド状の析出物の中で偏角が 30° 以上のものが Fig. 6 中にほぼ確認できないことから、偏角が 30° 以上の析出物は、ほとんどが Fig. 6 中に散見される微小かつ楕円体のものであり、それらによって、全ての角度方向における磁束に対してピン止め効果が有効に働いたと考えられる。

Fig. 5 (a) Enlarged STEM image, (b) EDS point analyses from ① to ③, and (c) selected area electron diffraction patterns of the film including the rod-shaped precipitate.

Fig. 6 Three-dimensional reconstructed volumes.

Fig. 7 Angular and volume distributions of BSO for GdBCO.

4. まとめ

TEM 及び STEM 観察の結果より、GdBCO 試料は c 軸に配向しており、多数のロッド状に析出した析出物の存在を確認できた。また、その析出物の平均幅は 8.7 nm であった。EDS、電子線回折像から、これらのロッド状析出物は BSO であることが特定できた。

3 次元再構築像よりロッド状 BSO は平均長さが 43 nm、体積率が 3.4%、数密度が 2.7×10^{16} 個 cm^{-3} であった。体積率は 7.5 mol%BSO を添加した場合に見積もられる値よりもやや大きくなった。

母相の c 軸に対して、 $0\sim 30^\circ$ の偏角を有するロッド状 BSO が相関する磁場方向に対する J_c の向上に強く寄与し、様々な角度で析出する楕円体状の BSO があらゆる方向からの磁場のピン止めに寄与し、その結果 J_c の磁場角度依存性に大きな改善が見られたものと考えられる。

参考文献

- 1) 坂井直道ら：「高温超電導体データブック」、応用物理学会 (2009) 137
- 2) T. Matsushita, K. Yamafuji and F. Irie : “Recent topics on theories of flux pinning in superconductors,” TEION KOGAKU **20** (1985) 136-143 (in Japanese)
松下照男, 山藤 馨, 入江富士男：「超電導体の磁束ピンニングの理論における最近の問題点」、低温工学 **20** (1985) 136-143
- 3) M.K. Rudziak, J.M. Seuntjens, C.V. Renaud, T. Wong and J. Wong : “Development of APC Nb-Ti composite conductors at Supercon, Inc.,” IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995) 1709
- 4) K.P. Ko, R.K. Ko, S.H. Moon, S.S. Oh and S.I. Yoo : “The epitaxial growth of BaSnO₃ buffer layer on IBAD-MgO template and its effects on GdBa₂Cu₃O_{7- δ} film: A preliminary study,” Physica C **470** (2010) 1275-1279
- 5) K. Schlesier, H. Huhtinen, P. Paturi, Y.P. Stepanov, R. Laiho : “Structural and superconducting properties of undoped and BZO-doped GdBCO thin films,” IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 3407-3411
- 6) H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara : “Fabrication of BaHfO₃ doped Gd₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K),” Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 062002
- 7) A.J. Koster, U. Ziese, A.J. Verkleij, A.H. Janssen and K.P. de Jong : “Three-dimensional transmission electron microscopy: a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials science,” J. Phys. Chem. B **104** (2000) 9368

三 上 直 哉 1991 年 1 月生。2013 年九州大学工学部物質科学工学科卒業。現在、九州大学工学府材料物性工学専攻修士課程。

金 子 賢 治 1967 年 1 月生。1990 年インペリアルカレッジロンドン理学部物理学科卒業、1995 年ブリストル大学理学部物理学科博士課程修了。同年科学技術振興機構研究員。2000 年 東京大学、同年ファインセラミックスセンター副主任研究員。2001 年より九州大学助教授を経て、現在、同大学工学研究院教授。日本金属学会、資源素材学会、日本鋼鉄協会、日本顕微鏡学会会員。

寺 西 亮 1973 年 12 月生。2002 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。同年、日本学術振興会特別研究員として(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所入所。2006 年より九州大学工学研究院助手を経て、現在、同大学工学研究院准教授。主に超伝導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、日本金属学会、応用物理学会、日本鉄鋼協会会員。工学博士。

山 田 和 広 1969 年 4 月生。熊本県立御船高等学校卒業。現在、九州大学大学院工学府技術専門職員。主に電子顕微鏡法によるナノ組織解析の研究に従事。日本顕微鏡学会、日本金属学会、応用物理学会、軽金属学会会員。

西 山 武 志 1987 年 6 月生。2010 年九州大学工学部物質科学工学科卒業、2012 年同大学工学府材料物性工学専攻修士課程

修了、現在同大学工学府材料物性科専攻博士後期課程。電子顕微鏡法によるナノ組織解析の研究。日本顕微鏡学会、日本金属学会会員。

衣 斐 顕 1970 年 8 月生。1997 年山梨大学工学部卒業、2003 年山梨大学院工学研究科博士後期課程修了。2003 年(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所研究員、2004 年同研究所主任研究員。低温工学・超電導学会、応用物理学会会員。工学博士。

飛 田 浩 史 1973 年 5 月生。1996 年東京都立大学理学部化学科卒業(現 首都大学東京)、1998 年同大学大学院理学研究科化学専攻 修士課程修了、同年(株)フジクラ入社、2008 年(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所に出向、主任研究員、2012 年同研究所出向解除、現在、(株)フジクラ 新規事業推進センター超電導事業推進室に勤務。

吉 積 正 晃 1973 年 8 月生。2001 年東京大学大学院材料工学科博士課程修了、同年渡米、マサチューセッツ工科大学にてポスドクター、Research Associate。2006 年より(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所主任研究員、東京大学大学院より一貫して超電導材料、線材研究開発に従事。低温工学・超電導学会会員。工学博士。

和 泉 輝 郎 1963 年 9 月生。1987 年東北大学工学部応用物理学科卒業。同年住友金属工業(株)入社。1998 年(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所勤務。2009 年より、同研究所線材研究開発部長。主に Y 系超電導線材プロセス開発に従事。低温工学・超電導学会、日本金属学会、応用物理学会会員。工学博士。

塩 原 融 1949 年 4 月生。1973 年早稲田大学理工学卒業。1979 年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了。1980~1988 年マサチューセッツ工科大学。1989 年(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所勤務、2009 年より同研究所所長、同センター理事。単結晶育成、薄・厚膜合成等の研究を実施。現在は Y 系高温酸化物超電導線材作成プロセス、ならびに超電導線材の機器応用研究開発に従事。低温工学・超電導学会、日本金属学会、応用物理学会会員。工学博士。

加 藤 文 晴 1970 年 7 月生。1999 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程量子工学専攻修了。同年(財)ファインセラミックスセンターに入所、現在、主任研究員。セラミックス多層膜の微細構造解析に従事。日本顕微鏡学会、日本金属学会、日本セラミックス協会会員。工学博士。