

YBa₂Cu₃O₇ ナノコンポジット薄膜における 磁束ピンニング制御

堀 出 朋 哉*

1. 超伝導線材開発におけるナノ構造制御

超伝導体は抵抗がゼロになる性質を利用して超伝導マグネットや超伝導ケーブルを開発することができ、エネルギー、医療、物質科学など幅広い応用展開が期待されている。超伝導体は臨界温度(T_c)以下の温度に冷却することにより超伝導の性質が観察されるため、 T_c は極めて重要な特性である。1911年に超伝導現象が発見されて以来金属において超伝導が観察されてきたが、1986年銅酸化物超伝導体が発見され、2008年には鉄系超伝導体が発見された。応用においては T_c が高いことが望ましく銅酸化物高温超伝導体の応用が期待されている。さらに臨界電流密度(J_c)が超伝導線材の性能を決定している。 J_c は超伝導体に流せる超伝導電流の最大値で、 J_c を超える電流密度の電流を流すと電圧が発生する。超伝導線材としての応用を考える場合には大きな超伝導電流を流せることが求められるため、 J_c の向上が求められる。酸化物高温超伝導体の中ではBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x(Bi2223)超伝導線材開発が先行して行われてきた。YBCOの T_c は92 KとBi2223ほどではないが、 J_c 特性が極めて優れていることからBi2223より高性能の超伝導線材としてYBCO線材の開発が進められている。

超伝導体の J_c は微細組織が大きな影響を及ぼし、YBCOでは粒界が大きな影響を及ぼす⁽¹⁾。YBCOでは単結晶の J_c が高いが、10°程度の傾角の小傾角粒界が存在しただけでも J_c が1/10に低減してしまう⁽¹⁾。したがってYBCOで高い J_c を達成するために粒界を除去しなければならない。このような粒界問題を解決するために、金属テープの上に二軸配向したバッファー層を作製し、その上にYBCOを成膜する手法が提案された。二軸配向の方法として主にIon beam assist-

ed deposition (IBAD)⁽²⁾とRolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS)⁽³⁾がある。またYBCOの成膜はPulsed laser deposition (PLD), Metal organic decomposition (MOD), Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)などで行われている。これらの手法を用いて単結晶並みの性能を実現し、Reel to reelプロセスを用いて数100 m以上の長尺化を達成し、コーテッドコンダクターと呼ばれるYBCOテープ線材が製造されるようになった。

しかし線材応用を考えればさらなる J_c 向上が必要となる。特にマグネットなどの応用では高い磁場中 J_c が必要である。図1に示したように超伝導体に磁場を印加すると量子化磁束として磁束が侵入する。電流を印加するとローレンツ力により量子化磁束が運動をはじめ、電圧が発生する。超伝導体内に非超伝導領域があれば量子化磁束が安定に存在することができ、磁束の運動を抑制することができる。これが磁束ピンニングであり、非超伝導領域をピンニングセンターと呼ぶ。磁束に関する系のエネルギーは

$$E = \sum_i U(\mathbf{R}_i(z)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{\text{int}}(\mathbf{R}_i(z) - \mathbf{R}_j(z)) + \sum_i \int \frac{\varepsilon_l}{2} \left(\frac{d\mathbf{R}_i}{dz} \right)^2 dz \quad (1)$$

で与えられる⁽⁴⁾。第一項はピンニングセンターによるピンポテンシャル、第二項はナノロッド間の磁束間相互作用、第三項は磁束の線張力を示す。第二項、第三項は材料固有のパラメータや外部磁場によって決まる一方、第一項はピンニングセンターによって決まる。サイズがYBCOのコヒーレンス長程度の3 nm、間隔が磁束間隔程度 $a = (\phi_0/B)^{1/2}$ のとき、効率的な磁束ピンニングが可能になる。ここで a , B , ϕ_0 は磁束間隔、磁場、磁束量子(2.07×10^{-15} Wb)である。式(1)でエネルギーが記述される磁束システムは複雑な磁束相図を示し、 c 軸相関ピン(YBCOの c 軸に平行に伸びたピンニン

* 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系；准教授(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)
Control of Vortex Pinning in YBa₂Cu₃O₇ Nanocomposite Film; Tomoya Horide (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)
Keywords: YBCO, nanocomposite, film, critical current density, vortex pinning
2019年7月17日受理[doi:10.2320/materia.58.563]

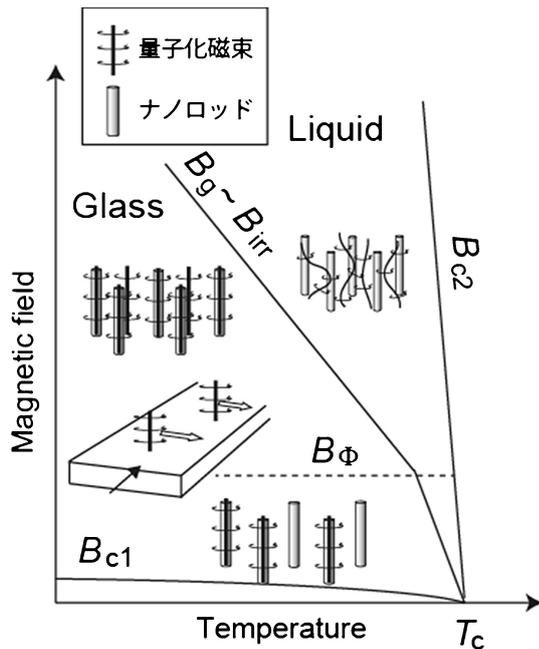


図1 c 軸に平行なピンニングセンター(ナノロッドなど)を導入した超伝導体の磁気相図. $B_g, B_{irr}, B_\phi, B_{c1}, B_{c2}$ はグラス液体転移磁場, 不可逆磁場, マッチング磁場, 下部臨界磁場, 上部臨界磁場である.

グセンター)が存在するときの磁束相図は図1のようになる. 高温では $J_c=0$ の磁束液体状態となるのに対し, 低温ではピンニングセンターが磁束をピンニングし $J_c>0$ のグラス状態を示す. これらのピンニングセンターを作製するにはナノスケールの構造制御技術が求められる. 転位⁽⁵⁾や双晶がYBCO薄膜におけるピンニングセンターであるが, 人工的にピンニングセンターを導入する試みが2000年台前半に行われ, ナノ粒子⁽⁶⁾⁽⁷⁾, ナノロッド⁽⁸⁾⁽⁹⁾などのピンニング効果が実証された. 特に量子化磁束を全長さにわたってピンニングできるナノロッドは効果的なピンニングセンターであり, J_c 特性が大きく向上した. 薄膜作製プロセスの最適化が進められ, 現在では市販の線材にも導入されている. 著者も磁束ピンニング特性および結晶成長やナノ構造の観点からYBCO中のナノロッドを興味深い研究対象と考え, 研究を進めてきた. 本記事では著者らがこれまでに進めてきたものを中心にナノロッドによるピンニング制御の研究を紹介し, 当該分野において発展してきた高度なナノ構造制御技術の現状と今後の可能性について議論する.

2. ナノロッド導入によるYBCO薄膜の J_c 向上

PLD法を用いてYBCO+BaZrO₃(BZO)混合ターゲットをアブレーションするとナノロッドが自己組織化することがDriscollらにより報告されて以来⁽⁸⁾, 多くのグループがナノロッドを用いた J_c 向上の研究を行ってきた. 著者らも同手法を用いてYBCOにBaMO₃(BMO; M=Zr, Sn, Hf)を導入することによりナノロッドを作製してきた. 図2(a)に

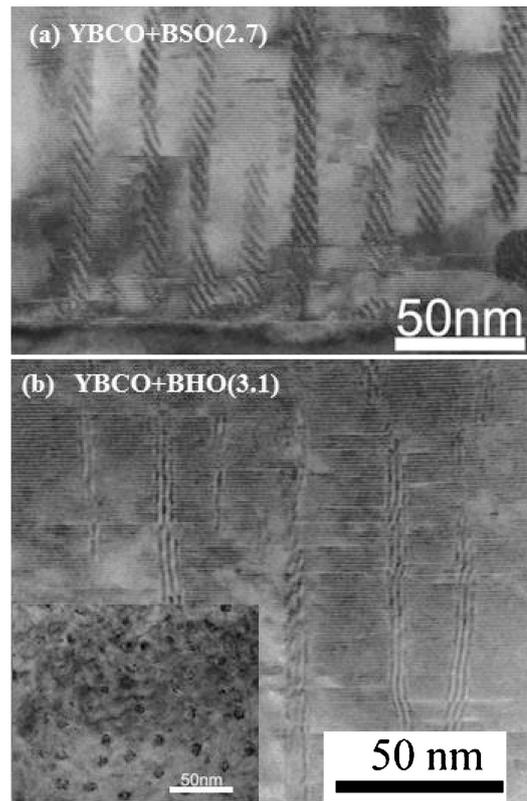


図2 (a) YBCO+BSO(2.7)の断面TEM像⁽¹⁰⁾. (b) YBCO+BHO(3.1)の断面TEM像. 挿図は平面TEM像⁽¹¹⁾. Reprinted from (10) and (11), with the permission of AIP Publishing.

YBCO+BaSnO₃(BSO)(2.7 vol%)薄膜のTEM写真を示す⁽¹⁰⁾. 直径10 nm程度, 間隔は30 nm程度のナノロッドが膜厚方向にまっすぐに成長していることがわかる. また図2(b)にはYBCO+BaHfO₃(BHO)(3.1 vol%)の断面TEMおよび平面TEM写真を示す⁽¹¹⁾. ナノロッドは直径7 nmであり, 平面TEM像から求めた密度は $1.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であった. YBCO+BZOでも同様のナノロッドが成長することをTEMにより確認している.

ナノロッドを導入したYBCO薄膜とナノロッドを導入していないYBCO薄膜(pure YBCO)における77 Kの J_c 磁場依存性を図3(a)に示す⁽¹⁰⁾. ナノロッドの導入により1 T以上の高磁場で J_c が向上し, 例えば5 Tでは J_c が10倍以上になっている. ナノロッドを導入しないYBCOでは式(1)の第二項が高磁場 J_c に支配的であったが, ナノロッド導入により第一項が支配的となり磁場中 J_c が大きく向上した. 図3(b)に $F_p(=J_c B)$:巨視的ピン力)- B 曲線を示す. F_p - B 曲線は2-6 Tでピークを示しており, その最大値($F_{p,max}$)は図3(b)では8-16 GN/m³であった.

ナノロッド材料, 添加量, 成膜温度を変化させて構造制御を行った結果, YBCO+BMO薄膜における J_c は大きく向上してきた. 著者らのグループはYBCO+BSOにおいて77 K, 3 Tで $F_{p,max}=28.3 \text{ GN/m}^3$ を報告した⁽¹²⁾. またナノロッドの構造を最適化することにより $F_{p,max}=30 \text{ GN/m}^3$ を超え

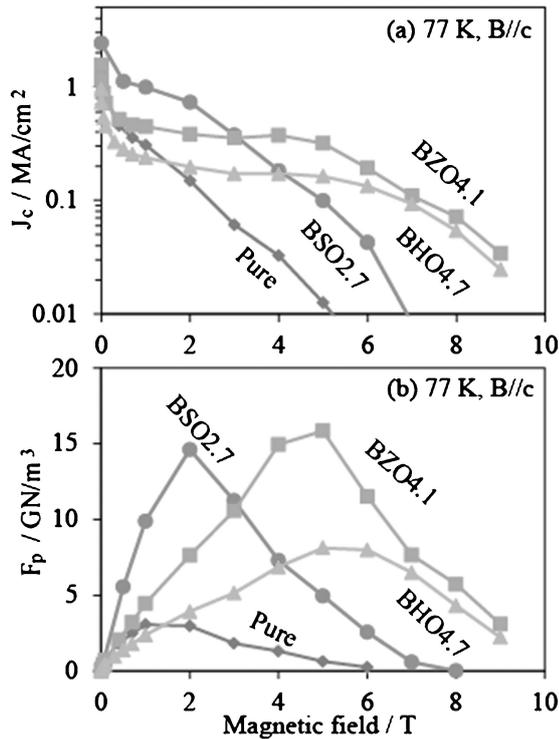


図3 YBCO+BSO (2.7), YBCO+BZO (4.1), YBCO+BHO (4.7)の77 Kにおける (a) J_c と (b) F_p の磁場依存性⁽¹⁰⁾. Reprinted from (10), with the permission of AIP Publishing.

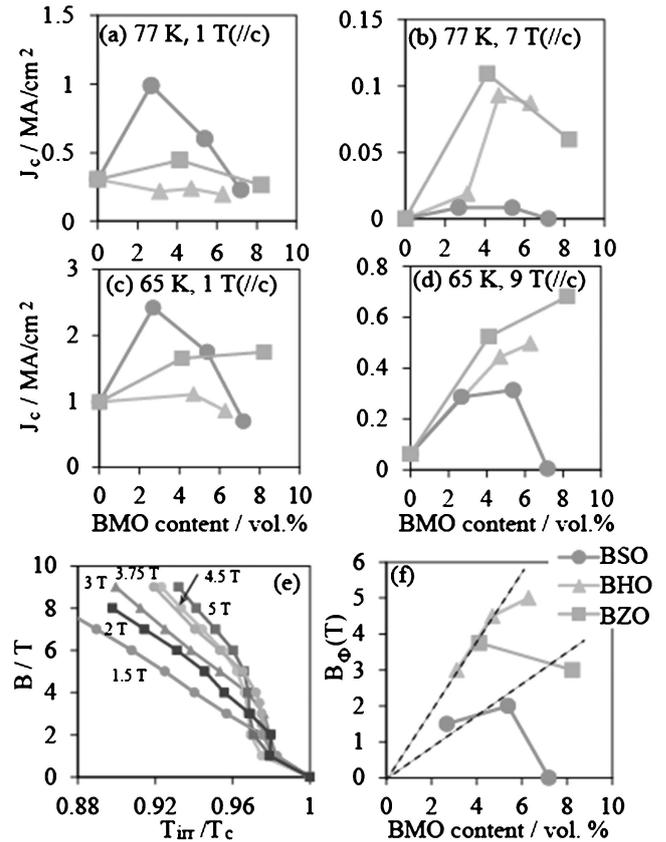


図4 (a) 77 K, 1 T, (b) 77 K, 7 T, (c) 65 K, 1 T, (d) 65 K, 9 T における J_c の BMO 添加量依存性⁽¹⁰⁾, (e) BMO 添加量を変化させて作製した YBCO+BMO 薄膜の不可逆温度 (T_{irr}) - 磁場 (B) 曲線⁽¹⁰⁾. (f) B_ϕ の BMO 添加量依存性⁽¹⁰⁾. Reprinted from (10), with the permission of AIP Publishing.

る値を報告しているグループもある⁽¹³⁾. このようにナノロッド導入は YBCO 薄膜の J_c 向上に極めて効果的な手法であり, J_c 向上に向けたさらなる構造設計が求められている. 著者は YBCO+BMO 薄膜の J_c 特性と構造を詳細に解析してきた. 著者はナノロッド密度, T_c が J_c 特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしており, 次節以降はこれらのファクターが J_c 特性に及ぼす影響について述べる.

3. ナノロッド密度の影響-マッチング磁場効果

まずは磁束ピンニング特性におけるナノロッド密度つまりマッチング磁場の重要性を議論する. 1つのナノロッドに1つの量子化磁束がトラップされている(すべてのナノロッドが量子化磁束によって埋め尽くされる)磁場をマッチング磁場と呼び, $B_\phi = n\phi_0 \sim \phi_0/d^2$ で与えられる. n, d はナノロッドの密度, 間隔である. 図2(a)の場合には 1.5 T 程度となる. ナノロッド密度を磁場の大きさに換算したマッチング磁場をもとに磁束ピンニングを議論することができる. 図1に示したように, 磁場が B_ϕ よりも小さいときはナノロッドのピンニングが支配的となるが, B_ϕ より大きくなると磁束の一部がナノロッドにトラップされなくなる. $B_\phi \sim 1.5$ T の YBCO+BSO (2.7) (図2(a))では, F_p - B 曲線のピーク位置(磁場)は 2 T であり(図3(b)), B_ϕ と同程度であることがわかる. 測定温度を 77 K-40 K に変化させても B_ϕ で F_p - B 曲

線のピークが観察されている⁽¹⁴⁾. このように B_ϕ は磁場中 J_c を議論するうえで重要なパラメータである.

添加量と材料によりナノロッド密度を制御した薄膜の J_c 特性について議論するために, 図4に YBCO+BMO (M = Zr, Sn, Hf) における J_c の BMO 添加量依存性を示す⁽¹⁰⁾. なお著者らは 7-11 nm のサイズの範囲ではナノロッドのサイズが J_c に影響を及ぼさないことを実験的に示しており⁽¹¹⁾, ここではナノロッドサイズの効果はないものと考えている. YBCO+BZO, YBCO+BSO, YBCO+BHO 薄膜では磁場によって最適な BMO 添加量が異なることがわかる. 添加量が少ない場合にはナノロッドが切れてしまい, 膜厚方向にわたってピンニングセンターを導入するには至らない. 一方, 添加量が多い場合の J_c 変化を理解するには添加量によるナノロッド密度の変化を議論する必要がある. F_p のピーク磁場と同様, 不可逆磁場曲線は B_ϕ で振る舞いに変化することが知られており, 不可逆磁場曲線における折れ曲り位置から B_ϕ を求めることができる. 図4(e)は図4(a)-(d)で議論した試料の不可逆磁場曲線を示しているが⁽¹⁰⁾, 1.5-6 T で折れ曲りを示していることがわかる. 図4(f)に YBCO+BMO におけるナノロッド密度を示す⁽¹⁰⁾. 添加量が少ない

場合には添加量に比例して B_ϕ が増加していくが、添加量が大きくなると B_ϕ は減少し始める。添加量を大きくしすぎるとナノロッドが面内方向に成長し、ナノロッド構造が壊れてしまうことが報告されており⁽¹⁵⁾、図4(f)で観察された B_ϕ の減少はナノロッド構造が壊れ始める兆候を示している可能性がある。図4(f)と図4(b), (d)の結果を比較すると、 B_ϕ が大きな試料では7 Tや9 Tの高磁場で J_c が高くなった。またナノロッド材料の違いに目を向けると、BSOでは比較的マッチング磁場つまりナノロッド密度が小さく、BZOとBHOでは高いナノロッド密度となっている。BZOやBHOでは高密度ナノロッドを作製することができたため、図3ではYBCO+BZOとYBCO+BHOにおいて高磁場(7 T, 9 T)の J_c が高くなった。

成膜温度によって B_ϕ を変化させた試料の結果も述べておく。YBCO+BHO(4.7)薄膜の成膜温度を890°Cと850°Cとして J_c 特性を比較した⁽¹⁷⁾。成膜温度を50°C低くすることによりナノロッドの直線性を保ったままナノロッド密度を1.5倍にすることができることがわかった。その結果、5–16 Tの高磁場中で高い J_c を実現し、40 Kで極めて高い $F_{p,max} = 413 \text{ GN/m}^3$ を得ることに成功した⁽¹⁷⁾。成膜温度を下げると T_c が減少すること、ナノロッドが傾斜して成長すること、配向性が劣化することも報告されている。これらのトレードオフを考慮して成膜温度を決める必要があるが、磁場中 J_c を向上させるためには成膜温度を低くしてナノロッドを高密度化することは極めて有効な手法であることを著者らの結果は示している。

このようにナノロッド密度、つまり B_ϕ はナノロッドの磁束ピンニング制御に重要なパラメータであることが示された。 B_ϕ を増加させることは高磁場 J_c を向上させるうえで重要であり、ナノロッド材料選択、添加量、成膜温度により B_ϕ を制御する必要がある。低温高磁場特性向上に向けて、大きな B_ϕ を実現できるBZO⁽¹⁶⁾やBHO⁽¹⁴⁾がナノロッド材料として用いられている。成膜温度や添加量も最適化が進められてきたが、すでに述べたとおり成膜温度低温化には限界があり、BMO添加量を大きくしても B_ϕ が増加し続けるわけではない。現時点では $B_\phi = 10 \text{ T}$ を超えるものは報告されておらず、さらなる高密度化プロセスの開発が求められる。

4. ナノコンジット膜の原子スケール構造— T_c と f_p

3節ではナノロッド密度の効果を議論してきたが、ナノロッドの導入はひずみや組成変化によりマトリックスの超伝導状態を変化させることが予測される。図5にYBCO+BZOの抵抗-温度曲線を示したが⁽¹⁸⁾、ナノロッド導入により T_c が減少している。 T_c が J_c に及ぼす効果を議論するために、図5(b)にYBCO+BMO膜における $J_c(77 \text{ K}, 0 \text{ T})$ の T_c 依存性を示す⁽¹⁷⁾。BMOの種類や添加量により B_ϕ が変化するが、0 Tでは磁束密度が小さいためナノロッド密度が十分に大きく、 B_ϕ の効果はないものと考えられる。図5(b)では T_c の減少とともに $J_c(77 \text{ K}, 0 \text{ T})$ も減少している。ナノロッドの

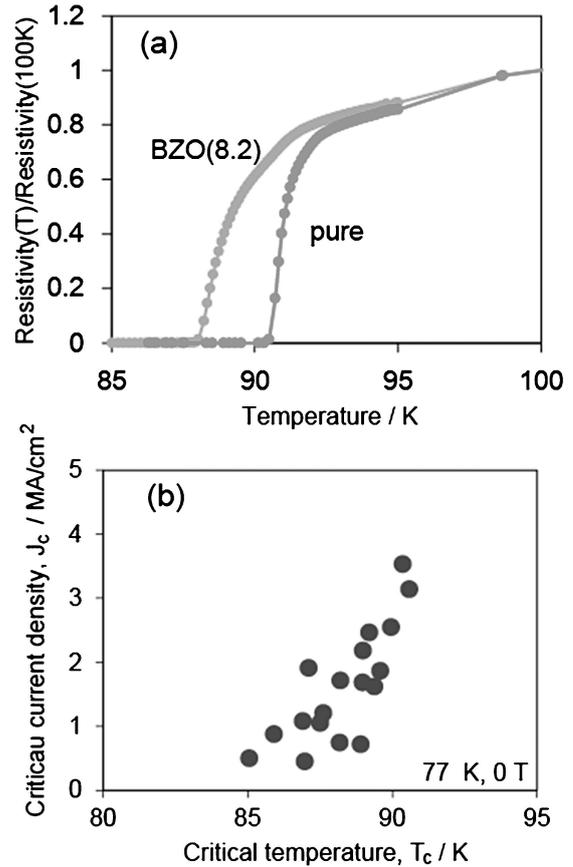


図5 (a) pure YBCO と YBCO+BZO(8.2)の抵抗-温度曲線⁽¹⁸⁾。Reprinted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society. (b) J_c (77 K, 0 T)の T_c 依存性⁽¹⁹⁾。

構造設計により T_c を制御するには、YBCO+BMO薄膜の T_c 機構を明らかにする必要がある。ここではYBCO+BMO薄膜におけるナノロッド、マトリックス、界面の原子スケール構造を議論する。図6(a)に示した結晶構造からわかるように、YBCOはY面、 CuO_2 面、BaO面、CuO鎖から構成されているのに対し、 BaZrO_3 はBaO面と ZrO_2 面から構成されている。YBCOとBMOがBaO面を共有していることが結晶構造の特徴である。他の材料をYBCOに導入した時の構造に目を向けてみると、 Y_2O_3 を導入した場合には基本的にはナノ粒子が形成され、添加量を大きくするとナノロッドが形成されることもある⁽¹⁹⁾。Auを導入することによりナノロッドが形成できるが、部分的にナノ粒子が共存してしまう⁽²⁰⁾。このようにBaO面を共有することによりYBCO/BZO垂直界面が安定に形成され、ナノロッドが成長したと考えられる。

YBCOは $a = 3.82 \text{ \AA}$ (0.382 nm), $b = 3.89 \text{ \AA}$ (0.389 nm), $c = 11.68 \text{ \AA}$ (1.168 nm)であるのに対し、 BaMO_3 は $a = 4.1\text{--}4.2 \text{ \AA}$ (0.41–0.42 nm)であり、 c 軸方向では格子ミスフィットは5–7.5%である。界面での格子ミスフィットによりミスフィット転位や弾性ひずみが生じることも予測される。図6にYBCO+BZO薄膜の走査透過電子顕微鏡法の高角環状暗

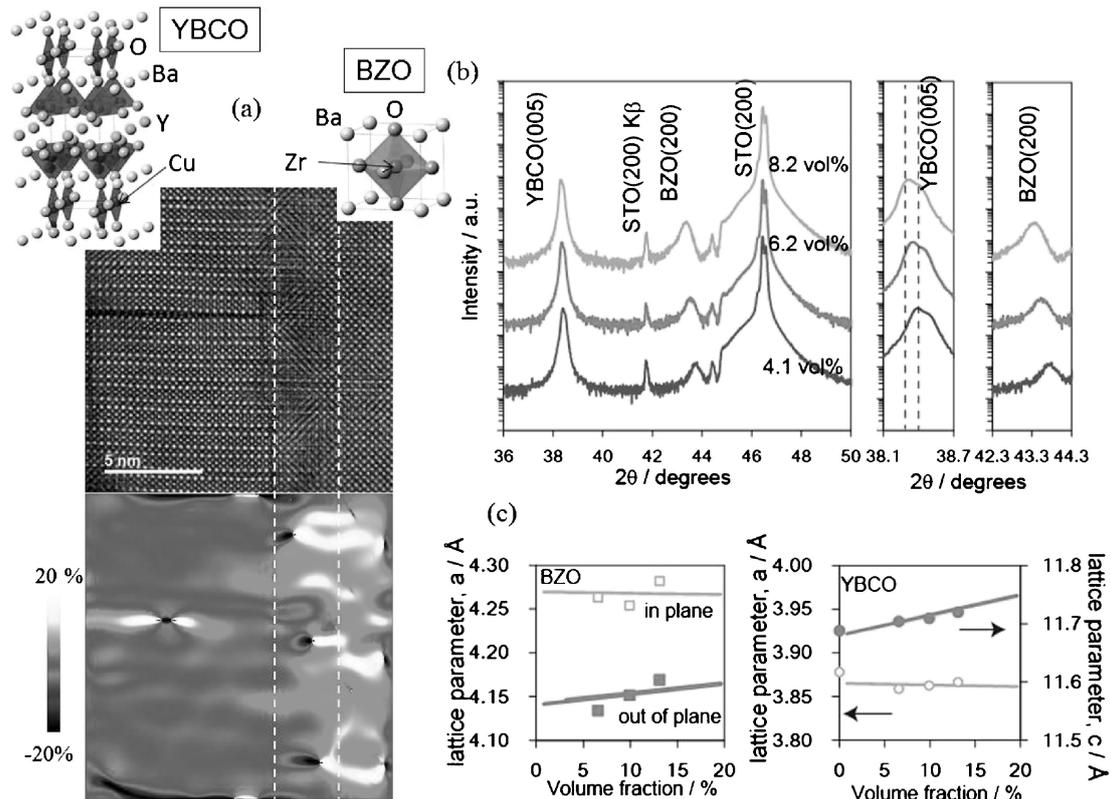


図6 (a) YBCO+BZO(8.2)のHAADF-STEM像, GPA結果(ϵ_{yy})⁽¹⁸⁾, およびYBCOとBZOの結晶構造. 破線は界面領域を示している. (b) YBCO+BZO(4.1–8.2 vol%)の 2θ - ω スキャン結果⁽¹⁸⁾. (c) YBCO+BZOの格子定数のBZO添加量依存性⁽¹⁸⁾. 点は実験結果, 線はFEM計算結果を示している. Reprinted and Adapted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society.

視野法(HAADF-STEM)像およびそのGeometric phase analysis(GPA)結果を示す⁽¹⁸⁾. YBCOとBZOでほとんどの原子面が連続的につながっている. GPA解析はYBCOの格子定数を基準に行っており, 色の変化はYBCOの格子定数に対するひずみの大きさを示している. またミスフィット転位が界面に形成されており, GPAの結果ミスフィット転位間隔(s)は5.7 nmであった⁽¹⁸⁾. バーガースベクトル, $|b| = (a_{\text{BZO}} + c_{\text{YBCO}}/3)/2 = 0.407$ nmとすると, 転位により緩和したミスフィット成分は $f_{\text{dislocation}} = b/s = 0.071$ となる. 図6(b)には同試料のXRD結果も示した⁽¹⁸⁾. BZO添加量を増加させるとピーク位置がシフトしていることがわかる. これはナノコンポジット内でYBCOとBZOが弾性ひずみを受けていることを示している⁽¹⁸⁾. さらに逆格子マッピングを行い面内の格子定数も評価した. YBCOとBZOの格子定数のBZO添加量依存性を図6(c)に示す. BZO添加量増加とともに $a_{\text{BZO}\perp}$ (BZO薄膜の面直方向の格子定数)と c_{YBCO} (面直方向)は増加し, $a_{\text{BZO}\parallel}$ (BZO薄膜の面内方向の格子定数)と a_{YBCO} (面内方向)は減少していく傾向にあった. これは有限要素法弾性計算(FEM)を行った結果とよく一致しており, 薄膜のBZO添加量をターゲットのBZO添加量から補正して求めると, FEM結果と定量的に一致する⁽¹⁸⁾. FEMでフィッティングした結果, $f_{\text{elastic}} = 0.027$ のミスフィットが弾性ひずみにより蓄積されていたことがわかった. $f_{\text{elastic}} = 0.027$, $f_{\text{dislocation}}$

$= 0.071$ なので, 全ミスフィットは $f_{\text{elastic}} + f_{\text{dislocation}} = 0.098$ となる. FEMのフィッティングから求めたBZOの無ひずみでの格子定数は 4.25 Å (0.425 nm)であり, $c_{\text{YBCO}} = 11.68$ Å (1.168 nm)とのミスフィットは 0.088 となる. なおYBCO+BZOにおけるBZOへのYの固溶を考慮すると, 4.25 Å (0.425 nm)の格子定数は妥当なものである⁽²¹⁾. このようにミスフィットは弾性成分とミスフィット転位成分からなることを明らかにした.

これらの界面構造および弾性ひずみが超伝導特性を決定していると考えられる. まずは弾性ひずみが超伝導特性に及ぼす影響を議論する. YBCO+BZO, YBCO+BSO, YBCO+BHO薄膜の格子定数, c と T_c の関係を図7(a)に示す⁽¹⁸⁾. 弾性ひずみが超伝導特性に及ぼす影響として,

1. 格子定数の変化が直接電子状態に及ぼす影響(圧力効果)
2. 格子定数による酸素原子の安定性の変化に伴う酸素量変化(ひずみ誘起酸素空孔形成)

が考えられる. 格子定数の変化が直接電子状態に及ぼす影響(圧力効果)に対する T_c - c は, 圧力実験で求められた $dT_c/dc_{zz} = -8$ Kから求めることができる⁽²²⁾. またYBCOは酸素不定比性があり, $\delta \sim 0$ の時 T_c が最も高くなり, δ (酸素空孔量)の増加とともにホール濃度が減少し T_c も減少する. ナノコンポジット構造において酸素空孔量が変化すれば, T_c も変化することが予測される. 格子定数による酸素の安

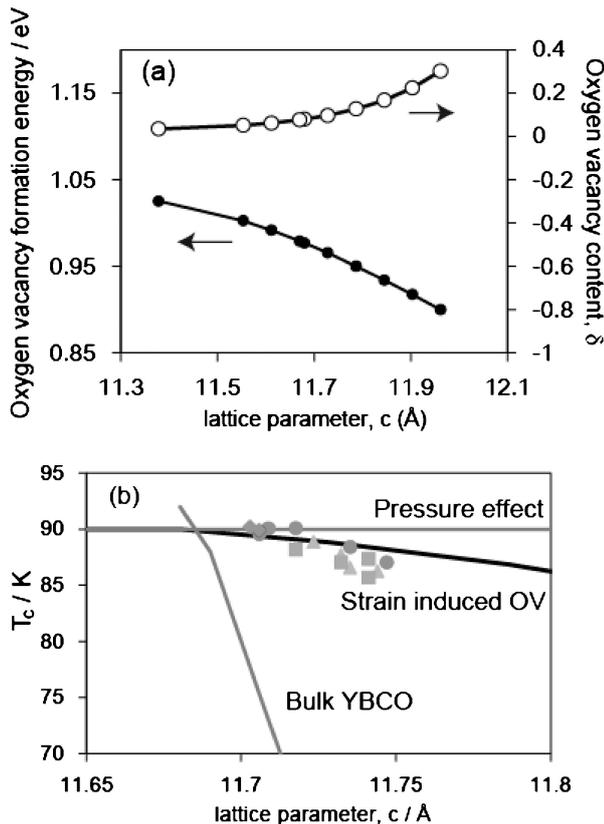


図7 (a) 酸素空孔形成エネルギー(E_{OV})と酸素量の格子定数依存性⁽¹⁸⁾. バルクでは $c=11.68$ Å (1.168 nm)のとき $\delta=0.08$ であり, これを基準として $\delta \sim \exp(-E_{OV}/kT)$ より δ を求めた. (b) T_c の格子定数, c 依存性⁽¹⁸⁾. 圧力効果は dT_c/dc ⁽²²⁾より, ひずみ誘起酸素空孔は(a)より求めた. 酸素量を減少させて作製したバルク YBCO の格子定数と T_c の関係も示した⁽²³⁾. Reprinted and Adapted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society.

定性の変化に伴う酸素量変化に対しては, 酸素空孔形成エネルギーの格子定数依存性を第一原理計算で計算し(図7(b)), バルクにおける T_c - δ の関係と組み合わせることにより T_c - c を求めることができる⁽¹⁸⁾. これらと実験結果を比較すると, 図7(a)に示したように実験で得られた T_c - c は, バルク YBCO の T_c - c や圧力効果の T_c - c とは挙動が異なり, ひずみ誘起酸素空孔形成により説明することができる. このように YBCO + BMO ナノコンポジット膜では, YBCO/BMO 界面の格子ミスフィットに起因する弾性ひずみにより酸素空孔形成エネルギーが減少した(ひずみ誘起酸素空孔形成)ために T_c が減少したことが明らかになった.

最後に, さらなる J_c 向上に向けて図6(a)において観察された界面が J_c に及ぼす影響と界面構造制御の可能性について議論する. 界面構造は要素ピン力(f_p)に影響を及ぼすため, ナノロッドの界面にも注目している. f_p はピンニングセンター1つ当たりのピンニング力を表しており, 低磁場($B \ll B_\phi$)では理想的には $J_c \propto f_p$ となる. U_p をピンポテンシャル,

r を界面で構造が乱れている領域の厚さとする, $f_p \sim U_p/r$ で与えられる. なお構造の乱れ(r)は原子位置の変異に起因するもの他に原子の結合の変化や電子状態の変化など超伝導秩序変数に影響を及ぼすものすべてを含んでいる. 図6(a)の GPA 結果は, 界面近傍の1 nm の領域では原子位置が変化している⁽¹⁸⁾. また第一原理計算の結果では界面から1 nm の範囲で YBCO の電子状態が大きく変化した⁽¹⁸⁾. このように $r \sim 1$ -2 nm であると見積もられ, コヒーレンス長と同程度の範囲で超伝導秩序変数が変化していることになる. 特にコヒーレンス長が短い低温では界面での構造乱れが f_p に影響を及ぼす. さらに界面近傍のひずみ場が酸素空孔の濃度を局所的に変化させ⁽²⁴⁾, f_p を決定している可能性も議論されている. 現時点ではナノロッドの界面構造についてはまだまだ不明な点が多いが, 今後さらなる J_c 向上に向けて界面に着目した磁束ピンニング制御が必要になってくると考えられる.

5. まとめと今後の展開

YBCO 薄膜においてナノコンポジット構造(ナノロッド)を作製することにより磁束ピンニングを制御し J_c 特性を向上させた. PLD において YBCO と BMO を同時に供給すると YBCO マトリックス中にサイズ 5-10 nm, 間隔 20-30 nm 程度のナノロッドが膜厚方向にまっすぐに伸びて成長する. これにより高磁場中の J_c は YBCO 単相膜の 2-10 倍になった. 磁場中 J_c 特性はナノロッド密度に大きく依存し, BMO 材料, BMO 添加量, 成膜温度によって制御することができる. さらにナノロッドのひずみが酸素空孔濃度を増大させマトリックスの T_c が減少し, その結果として J_c が減少することも示された.

10年以上にわたる多くの研究者の研究開発の結果, ナノロッドをはじめとしたナノコンポジット構造を精密に制御する技術が確立されてきた. 金属テープ上に作製した YBCO 長尺テープにナノロッドを導入する技術も開発されており, 数100 m にわたって薄膜をナノコンポジット化する技術も確立しつつある. このように超伝導線材という応用展開を明確に意識しながら, ナノコンポジット構造および磁束ピンニング制御技術開発が基礎的観点と応用的観点の両面から精力的に進められてきた. 今後のナノロッド密度, 界面等に着目した YBCO ナノコンポジット構造制御発展により, 超伝導線材高性能化および超伝導応用のさらなる発展が可能になる. また誘電体やイオン伝導体などにおいてもナノコンポジット構造を用いて特性制御できることが議論されており, YBCO のナノコンポジット構造制御技術が他分野へも広く展開されていくことが強く期待される.

本研究は九州工業大学松本要教授, 九州工業大学石丸学教授, フロリダ州立大学亀谷文健博士, 静岡大学喜多隆介教授, 九州工業大学北村貴典准教授, 九州大学吉岡聡助教との共同研究によって行われたものである.

文 献

- (1) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 4038–4049.
- (2) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 769.
- (3) D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales and F. A. List: *Science*, **274** (1996), 755–757.
- (4) G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur: *Rev. Mod. Phys.*, **66**(1994), 1125–1388.
- (5) B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. Greest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-Pumpin and G. Griessen: *Nature*, **399** (1999), 439.
- (6) T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen and M. Sumpston: *Nature*, **430**(2004), 867–870.
- (7) J. Gutierrez, A. Llordes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig and X. Obradors: *Nat. Mater.*, **6**(2007), 367373.
- (8) J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. A. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: *Nat. Mater.*, **3**(2004), 439–443.
- (9) A. Goyal, S. Kang, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijatuola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook and F. A. List: *Supercond. Sci. Technol.*, **18**(2005), 1533–1538.
- (10) T. Horide, K. Taguchi, K. Matsumoto, N. Matsukida, M. Ishimaru, P. Mele and R. Kita: *Appl. Phys. Lett.*, **108**(2016), 082601.
- (11) T. Horide, N. Matsukida, M. Ishimaru, R. Kita, S. Awaji and K. Matsumoto: *Appl. Phys. Lett.*, **110**(2017), 052601.
- (12) P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008), 032002.
- (13) D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, B. Maiorov, S. R. Foltyn, J. Y. Coulter and I. Apodaca: *Supercond. Sci. Technol.*, **23** (2010), 095004.
- (14) S. Awaji, Y. Yoshida, T. Suzuki, K. Watanabe, K. Hikwa, Y. Ichino and T. Izumi: *Appl. Phys. Express*, **8**(2015), 023101.
- (15) V. Selvamanickam, A. Xu, Y. Liu, N. D. Khatri, C. Lei, Y. Chen, E. Galstyan and G. Majkic: *Supercond. Sci. Technol.*, **27** (2014), 055010.
- (16) A. Xu, L. Delgado, N. Khatri, Y. Liu, V. Selvamanickam, D. Abrahimov, J. Jaroszyński, F. Kametani and D. C. Larbalestier: *APL Mater.*, **2**(2014), 046111.
- (17) 堀出朋哉, 鳥越健太, 喜多隆介, 中村亮太, 石丸 学, 淡路智, 松本 要: *日本金属学会誌*, **83**(2019), 320–326.
- (18) T. Horide, F. Kametani, S. Yoshioka, T. Kitamura and K. Matsumoto: *ACS Nano*, **11**(2017), 1780–1788.
- (19) P. Mele, R. Guzman, J. Gazquez, T. Puig, X. Obradors, S. Saini, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Matsumoto and M. I. Adam: *Supercond. Sci. Technol.*, **28**(2015), 024002.
- (20) T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: *Supercond. Sci. Technol.*, **20**(2007), 303–306.
- (21) E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia and E. Traversa: *Solid State Ionics*, **181**(2010), 1043–1051.
- (22) W. E. Pickett: *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 1960–1963.
- (23) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok: *Phy. Rev. B*, **41**(1990), 1863–1877.
- (24) C. Cantoni, Y. Gao, S. H. Wee, E. D. Specht, J. Gazquez, J. Meng, S. J. Pennycook and A. Goyal: *ACS Nano*, **5**(2011), 4783–4789.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 堀出朋哉
 2008年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
 2008–2012年 日立製作所中央研究所
 2012–2017年 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系, 助教
 2017年 同准教授
 専門分野: 超伝導材料, 薄膜材料
 ©酸化物やカルコゲナイド薄膜における特性制御の研究に従事. ナノコンポジット構造の作製と構造デザインの研究を進めている.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★