

令和二（2020）年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	透過電子顕微鏡法による機能性ナノ構造材料の極微構造解析
重点課題名	(5) エネルギー変換材料と環境整合化
新規・継続	新規
研究代表者 氏名	石丸 学
所属機関・ 部局・職名	九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系 教授

研究目的

超伝導体は臨界温度以下でゼロ抵抗状態になるが、磁場環境下では磁束が侵入し超伝導状態が破壊され、常伝導状態になる。第2種超伝導体の場合、磁場中では超伝導体の一部に磁束が侵入し、超伝導領域と常伝導領域が混在する。この状態で電流を流すと、量子磁束がローレンツ力により超伝導体内部を移動し、電流密度がある閾値を超えると超伝導状態が破れ、常伝導状態になる。結晶粒界や欠陥等は量子磁束の移動を阻害するピンニングセンターとして作用し、臨界電流密度を向上するのに役立つ。そのため人工ピンの導入が盛んに行われている。

我々のグループでは、パルスレーザー堆積法により BaMO_3 ($M = \text{Sn, Zr, Hf}$) 人工ピンを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) 薄膜を作製し、臨界電流密度の向上に成功している。この際、人工ピンの分散状態やマトリックスと人工ピンの界面歪に関する情報を原子レベルで取得する必要がある。本研究では、様々な人工ピンを導入した YBCO 薄膜の構造を、透過電子顕微鏡法および走査型透過電子顕微鏡法により調べ、機能発現メカニズムを解明することを目的とする。

実験内容と研究成果

パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (STO)(001)単結晶基板に $\text{Ba}_2(\text{Lu},\text{Nb})\text{O}_6$ (BLNO)を添加した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO)薄膜を作製した。得られた試料を機械研磨およびイオンミリング法、あるいは集束イオンビーム法により断面試料に加工し、透過電子顕微鏡により観察した。試料の観察には九州工業大学工学部に設置している電界放射型電子顕微鏡 JEOL JEM-3000F を用いた。

図 1(a)は、STO 基板上に YBCO+BLNO を成膜した試料の断面明視野像である。明瞭なコントラストを得るため、晶帯軸から試料を僅かに傾けた方向から電子線を入射している。表面の金は超伝導特性を測定するために蒸着した電極である。STO 基板上には薄膜が均一に成長していることが分かる。薄膜には成長方向に沿ってモアレ縞が存在する。モアレ縞は異なる格子定数を持つ結晶が重なることにより発生するもので、YBCO 薄膜中に BLNO ナノロッドが自発的に形成していることを示唆している。ナノロッドに加えて、矢印で示した所に析出物が存在する。元素マッピングの結果、析出物は Y リッチになっており、 Y_2O_3 であることが示唆された。

薄膜から得られた電子回折図形を、図 1(b)に示す。YBCO によるブラッグ反射に加え、ナノロッドによる弱い反射が存在する。この電子回折図形を解釈するためにシミュレーションを行った結果を、図 1(c)に示す。シミュレーションの結果、弱い反射はダブルペロブスカイト型構造を有する BLNO の(010)逆格子面に相当することが明らかとなった(002 およびそれに等価な反射は弱すぎるため、ここでは検出できていない)。電子回折図形より、YBCO マトリックスは c 軸配向しており、BLNO ナノロッドに対して、次の方位関係がある。

$$(001)\text{YBCO} // (001)\text{BLNO}, [010]\text{YBCO} // [010]\text{BLNO}$$

電子回折図形より、BLNO の面内および面直方向の格子定数は、それぞれ 8.32 および $8.57\text{\AA}$ と見積もられ、ナノロッドは正方晶歪みを受けていることが確認された。面間隔が d_1 および d_2 の格子が平行に重なった場合、モアレ縞の間隔(D)は次の式で表される。

$$D = d_1 d_2 / |d_1 - d_2|$$

図 1(a)の「36nm」は 10 本のモアレ縞の間隔である。BLNO の面直方向の(004)面間隔とモアレ縞の間隔(36Å)から、ナノロッド近傍における YBCO の(006)面間隔は $2.024\text{\AA}$ と見積もられた。結局 c 軸の格子定数は $12.13\text{\AA}$ であり、ナノロッドが存在しない YBCO マトリックスの格子定数($11.67\text{\AA}$)に比べると、大きくなっていることが明らかとなった。

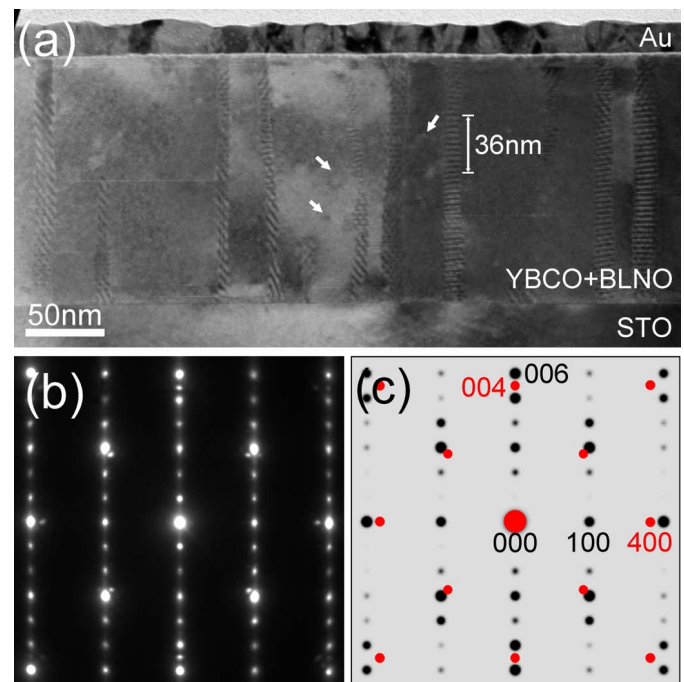


図 1. (a)STO 基板上に成長した YBCO+BLNO 薄膜の断面明視野像。モアレ縞 10 本分の間隔は 36nm である。(b)薄膜から得られた電子回折図形。(c)電子回折図形のシミュレーション。

研究成果の公表状況(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

- [1] ダブルペロブスカイト $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ ナノロッドを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の構造解析(ポスター)、権藤匡哉、吉田将司、石丸 学、堀出朋哉、松本 要、喜多隆介、日本顕微鏡学会第 76 回学術講演会、大阪国際交流センター(2020. 5. 25-27) (新型コロナウイルス感染症のため中止、講演会は成立)
- [2] 透過電子顕微鏡法によるダブルペロブスカイト $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ ナノロッドを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の極微構造解析(口頭)、権藤匡哉、吉田将司、石丸 学、堀出朋哉、松本 要、喜多隆介、応用物理学会第 81 回秋季学術講演会、オンライン開催(2020. 9. 8-11)
- [3] ダブルペロブスカイト人エピンを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の極微構造解析(口頭)、権藤匡哉、吉田将司、石丸 学、堀出朋哉、松本 要、喜多隆介、第 62 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、オンライン開催(2020. 11. 14)
- [4] Structure analysis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films with double perovskite artificial pinning centers, M. Gondo, M. Yoshida, M. Ishimaru, T. Horide, K. Matsumoto, and Ryusuke Kita, *Kyushu Institute of Technology and Universiti Putra Malaysia Joint Symposium 2020 – 8th International Symposium on Applied Engineering and Sciences, Online (December 12-19, 2020)*.