

異常小角 X 線散乱法による高温超電導線材中の人工ピンの解析 Analysis of Artificial Pinning Centers in High-temperature Superconducting Cable by Anomaly Small Angle X-ray Scattering

佐々木 宏和^a, 大場 洋次郎^b
Hirokazu Sasaki^a, Yojiro Oba^b

^a古河電気工業(株), ^b京都大学
^aFurukawa electric Co., Ltd, ^bKyoto University.

高温超電導体である(Gd,Y)BaCuO 薄膜中に形成された BaZrO₃ 人工ピンの解析を行った。BaZrO₃ はナノロッドを形成しており、磁束量子のピンニングサイトとなっているため、X 線小角散乱法(SAXS : Small Ange X-ray Scattering)による定量解析が必要である。母相の(Gd,Y)BaCuO と人工ピンの BaZrO₃ の電子密度差が小さいため、コントラストが弱いことから、異常小角 X 線散乱(ASAXS : Anomaly Small Ange X-ray Scattering)測定を行った。測定は、Zr-K 吸収端付近の数種類のエネルギーを用いて行った。

キーワード： 超電導、異常小角 X 線散乱

背景と研究目的：

超電導物質は電気抵抗がゼロであることから、電力のロスがなく省電力社会に資することができ、高圧ケーブル等の応用が期待される。高い臨界電流密度 J_c の線材を開発するためには、磁束量子の制御が必要である。超電導線材をコイルにして強力磁場発生装置として用いる場合には、線材中に強い磁場が加わる。超電導材料に磁場が印加されると磁束量子が形成されるが、電流を流すことにより磁束量子がローレンツ力で動き熱を発生させ抵抗を生じる。そのため、磁束量子を適当な常伝導相にピンニングさせる必要がある。ここで、超電導線材を開発する上で問題となるのは、特性値とピンニングサイトなどの超電導薄膜の構造の関連付けが不十分なことである。ピンニングサイトについては、双晶、酸素欠損などの様々な複合要因があり制御が難しい。そこで、人工的にピンニングサイトを導入する人工ピンの開発が進められ、薄膜の垂直方向に、数 nm 径のロッド状の常電導部分を形成することに成功している。超電導線材は、ハステロイ基板の上に数 μm の超電導薄膜があり、その中に人工ピンを形成する。その人工ピンの直径、密度等により超電導の臨界電流密度が決定される。この人工ピンを設計通りに導入することができれば、高磁場中でも超電導状態を保つことができ、強力な磁場を発生することができる。これらの背景から、人工ピンを設計通りに作製されているか否かの材料解析を行うことは必須である。この人工ピンについては、TEM (Transmission Electron Microscopy)で観察する解析手法が産業界・学術界において一般的であるが、観察領域が数 μm 範囲と小さく、線材全体に対するサイズや分布の定量評価には不十分である。

以上の産業上の要請から、高精度な定量評価法を確立すべく、小角 X 線散乱法でナノロッド人工ピンの評価が有力である。しかしながら、母相の(Gd,Y)BaCuO と人工ピンの BaZrO₃ の電子密度差が小さいためコントラストが弱く、解析が困難であると考えられ、Zr を対象とした異常小角 X 線散乱実験(ASAXS)を行い人工ピンのサイズや分散状態の定量評価法の確立を目指した。

実験：

使用した試料は、Zr を添加して BaZrO₃ 人工ピンを形成させた GdYBCO 系超電導線材である。超電導層の組成は(Gd,Y)₁Ba₂Cu₃O₇であった。超電導層の厚さは 2 μm であり、配向制御した中間層が積層した厚さ約 20-50 μm のハステロイ上に成膜された。線材の面内方向の人工ピンサイズと間隔等のナノ構造が特性に大きく影響するため、透過配置で SAXS 測定を行い、面内のナノ構造を調べた。入射エネルギーは、17.886 keV, 17.986 keV, 17.991 keV, 17.996 keV で ASAXS 測定を行

った。予備実験として、 ZrO_2 粉末の XANES 測定を行い、Zr-K 吸収端は 17.998keV であるとしてエネルギー校正を行った[1]。透過率測定にはマイクロイオンチェンバーを用い、散乱測定には Pilatus3 2M を用いた。試料-散乱検出器間距離は約 3040 mm とし、 $q = \text{約 } 0.06 \sim 3.5\text{ nm}^{-1}$ の領域を測定した。 q は散乱ベクトルの絶対値である。試料の散乱からハステロイ基板の散乱を差し引いて超電導層の散乱プロファイルを得た。グラッシーカーボンを経験試料として各エネルギーで散乱強度の校正を行なった[2]。

結果および考察：

図 1 に Zr を 25% 添加した $(Gd,Y)_1Ba_2Cu_3O_7$ 薄膜の異常小角 X 線散乱結果を示す。1 が 17.886 keV , 2 が 17.986 keV , 3 が 17.991 keV , 4 が 17.996 keV である。Zr-K 吸収端は 17.998 keV である。 $q = 0.2 \sim 1.0\text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーが観測され、超電導層中に数 10 nm 程度のナノ構造が形成していることを確認した。吸収端から十分に離れた 1 のプロファイルと比較して、2, 3, 4 は、 $q = 0.3\text{ nm}^{-1}$ 付近のピーク強度が増大している。このことから、これらのピークは Zr を含む $BaZrO_3$ の人工ピン起因の散乱だと考えられる。したがって、ASAXS 測定によって $BaZrO_3$ 人工ピンの散乱を捉えることに成功した。

$BaZrO_3$ の散乱プロファイルには、 $q = 0.25\text{ nm}^{-1}$ 付近にピーク状の特徴が見られた。これは、粒子間干渉効果によるものと考えられ、人工ピンが超電導層中に密に存在することを示唆している。このピークに対して、Gauss 関数と線形関数によるバックグラウンドから成るものと近似してカーブフィッティングを行い、ピーク位置 q_{peak} を見積もった。得られた結果から人工ピン間距離 $L = 2\pi/q_{\text{peak}}$ を算出したところ、 $L = 27\text{ nm}$ となった。人工ピン間距離は、臨界電流密度等の特性と密接に関連する値であり、ASAXS 測定を用いてこれを定量化し得ることが本研究によって示唆された。

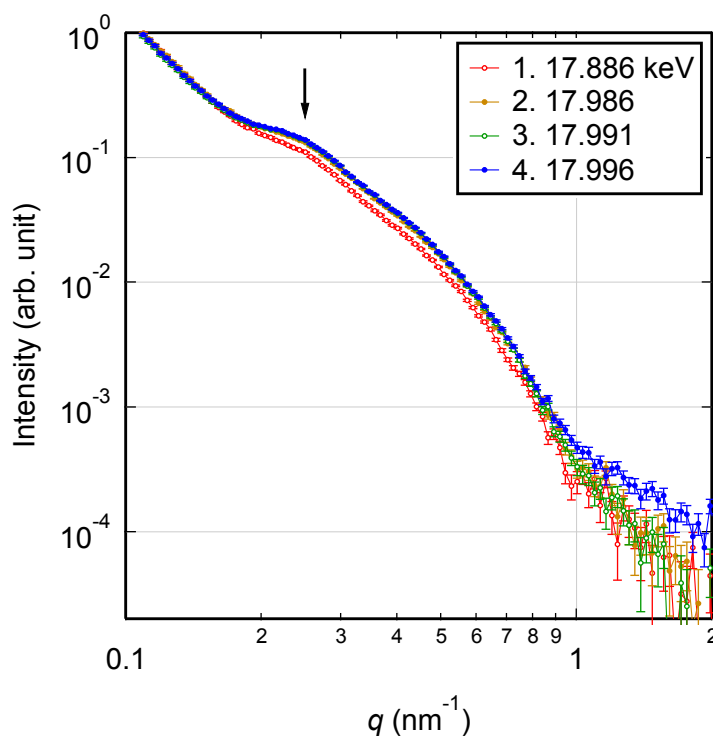


図 1. 超電導線材の異常 X 線小角散乱プロファイル。
矢印は $BaZrO_3$ による散乱のピーク位置を示す。

今後の課題：

今後、 $BaZrO_3$ の部分散乱関数を抽出し、 $BaZrO_3$ の形態の詳細な解析を試みる。また、Zr の添加量の異なる試料を比較し、 $BaZrO_3$ の形態等について定量的な検討を行う。

参考文献：

- [1] P. Li, J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* **48**, 10063 (1993).
- [2] F. hang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P.G. Quintana, A. J. Allen, P. R. Jemian, *Metall. Mater. Trans. A* **41A**, 1151 (2010).