

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

松本 要

(京都大学大学院工学研究科 助教授)

「ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発」

1. 研究実施の概要

研究のねらい： ナノ組織制御により、高温超伝導体中に工学的にデザインされたナノスケールの結晶欠陥 (Artificial Pinning Center: APC) を導入し、これらによって磁束量子を強力にピン止めして高温超伝導体の臨界電流密度 J_c を飛躍的に向上させることをめざす。

研究概要： ボーズグラス理論に基づくAPCデザイン技術、ナノアイランドやナノコンポジション制御による1次元および3次元APC導入技術、最適キャリアドーピング技術、およびナノ組織分析評価技術の研究を実施した。

成果： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 高温超伝導薄膜にナノアイランドを利用してコラムナー状結晶欠陥 (1次元APC) を導入し、これらによって従来値の1.5倍の J_c を達成し、APCが強いピン止め点として作用することを実証した。また $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Sm, Gd, Er) 薄膜にナノコンポジション制御技術を適用して組成ゆらぎ (3次元APC) を導入し、高い臨界温度 T_c および不可逆磁場 B_{irr} とともに、77K、5T (B//c) の強磁場においてYBCO薄膜で報告されている最高値の3倍に達する世界最高の J_c 値を達成した。これは4.2Kで動作する実用NbTi線材の5Tの J_c に匹敵する値であり、高温超伝導体の潜在力をあらためて実証したものとなった。

今後の見通し： APCを用いて高温超伝導体の J_c を制御できることが明らかになった。1次元APCは T_c 近傍や強磁場中で磁束量子を有効にピン止めすると考えられるので、3次元APCを含む希土類系 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導薄膜技術と組み合わせることでさらなる J_c 向上が期待できる。

2. 研究実施内容

平成14年度より引き続いて、①APCデザイン、②APC作製プロセス、および③APC構造・特性評価の3つの研究開発を中心に進めた。ここでは、ボトムアップ手法に基づくAPC技術の適用によって、大幅な J_c の向上を達成した高温超伝導薄膜への1次元APC、3次元APC導入技術の概要について報告する。

(1) 1次元APC導入技術

前年度はMgO基板上にAgアイランドを形成し、これを基点として基板上に成膜された高温超伝導薄膜中に結晶欠陥が導入される可能性を指摘した。しかしAgは薄膜形成中に拡散し結晶欠陥誘起の十分な起点とはならなかった。今年度は物質を Y_2O_3 に変えて、 Y_2O_3 ナノアイランドを起点とするコラーナ一状結晶欠陥導入を試み、これら1次元欠陥（1次元APC）が磁束量子の動きを押さえる強力なピン止め点として作用することを明らかにすることを目的とした。

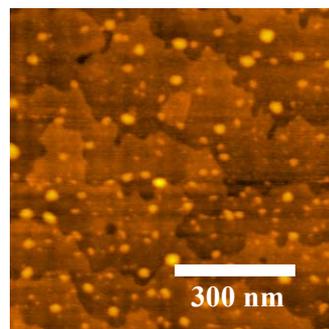


図1. Y_2O_3 ナノアイランド

実験では最初に、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法によって SrTiO₃(100) 単結晶基板上に Y_2O_3 ナノアイランドを形成させた。基板温度は800°C、レーザーパルス数を5~20パルスの範囲で変化させた。成膜後に原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて基板表面状態を調べた。またナノアイランド形成後にその上にYBCO薄膜を成膜し、その結晶微細組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) で、磁場中 J_c 特性を巨視的ピンニング力評価装置で調べた。

レーザーパルス数制御により、基板上的ナノアイランド密度をかなり自由に变化させることができることが明らかになった。図1にSrTiO₃上の Y_2O_3 ナノアイランドの一例を示す。アイランドの直径は約25nm、高さ3nmであり、その密度は89/ μm^2 ~150/ μm^2 の間で变化させた。これは磁束量子のマッチング磁場 B_ϕ に換算すると $B_\phi=0.18\sim 0.31T$ に相当する。図2はTEMによるYBa₂Cu₃O_{7-x} 薄膜/SrTiO₃基板界面の断面写真である。薄膜中にはナノアイランドを起点として薄膜表面に向かってコラーナ一状の結晶欠陥（1次元APC）が導入されていることが分かる。図3は得られたYBa₂Cu₃O_{7-x} 薄膜の77Kの磁場中における J_c 特性を示したものである。ナノアイランドの形成により磁場中 J_c が全体的に1.5倍向上していることが分かる。これは超伝導薄膜中に導入された1次元APCが、磁束量子を有効にピン止めし、その結果として磁場中での J_c 増大を引き起こしたものと考えられる。



図2. 1次元APCのTEM写真

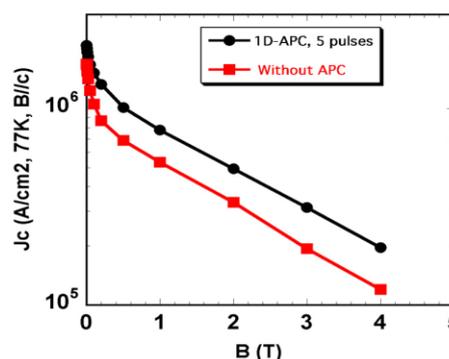


図3. 77Kの磁場中 J_c 特性(B//c)

高温超伝導物質の中で、77Kにおける磁場中 J_c の最高値はYBa₂Cu₃O_{7-x} 薄膜によるものであるが、これは成膜過程で自然に導入されるピン止め点を利用したもので、YBa₂Cu₃O_{7-x}

が本来有する潜在力を十分引き出したものとは言えなかった。この点で今回、1次元APCによってこの壁が打ち破られた意味は大変大きい。なお1次元APCを有する超伝導薄膜の T_c 以上の磁場中電気抵抗の温度依存性から、1次元APCが磁束液体状態から磁束量子の振る舞いに強い影響を与えている特異な現象も明らかになりつつあり、APC技術は磁束物理の分野にも新しい知見を与える可能性があることが分かった。

(2) 3次元APC導入技術

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Sm, Gd, Er) 薄膜の高磁場特性向上のためには、APCの導入が不可欠である。特にここでは組成ゆらぎによるナノコンポジション制御により、薄膜中に微細な非超伝導相を形成させて、3次元APCを導入することを目的とした。前年度では $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ (SmBCO) に関して、組成ゆらぎによりc軸配向相の中に5nm程度のa軸配向相が分散することを報告した。このような微細な析出物や欠陥などを制御するため、低温特性及び微細組織を評価した。

実験においては、PLD法を用いてc軸配向したSmBCOシード層をMgO(100)基板上に膜厚約50nm程度成膜し、その上に低温でSmBCO膜を $0.5\ \mu\text{m}$ 厚程度作製した。得られたSmBCO膜は、 350°C 酸素気流中でアニール処理を施した。評価方法はX線回折 (XRD), AFM, ICP発光分析, 極点図 (pole-figure) などの薄膜評価、4端子測定による T_c 及び J_c などの電気特性評価を行った。さらに、微細構造及び組成分布は、TEM-EDXにより検討した。

各成膜温度で作製したSmBCO膜の77Kにおける磁場中 J_c 特性を測定した結果、成膜温度を低下させるにしたがい2T以上の高磁場における特性の低下が抑制された。図3に77Kで測定した基板温度 $T_s=740^\circ\text{C}$ で作製したSmBCO膜、YBCO/SrTiO₃膜、及び4.2Kで測定された代表的実用化線材であるNbTiの磁場中 J_c 特性を示す。 $T_s=740^\circ\text{C}$ で作成した膜は約 $0.17\ \text{MA}/\text{cm}^2$ (at 5T) という高い値が得られ、これは従来のYBCOの数倍であり、NbTi線材の約 $0.3\ \text{MA}/\text{cm}^2$ (at 5T) に匹敵する。図4に磁場方向を変化させたSmBCO膜の J_c 特性を示す。成膜温度の低下、さらに磁場が大きくなるに従い、 J_c の角度依存性が小さくなっていることが分かる。SmBCO膜の強磁場での高 J_c の要因であるピンニング点が、結晶方向、磁場方向に対して等方的であることが推察される。現在、微細組織なども含め(a) a軸ピン、(b) 欠陥、及び(c) Sm/Baの組成揺らぎに関して考察している。

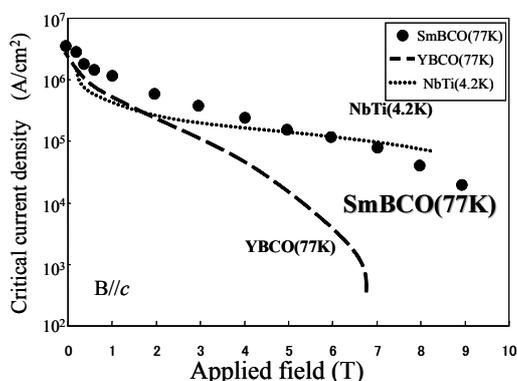


図3. SmBCOの77Kでの J_c 特性

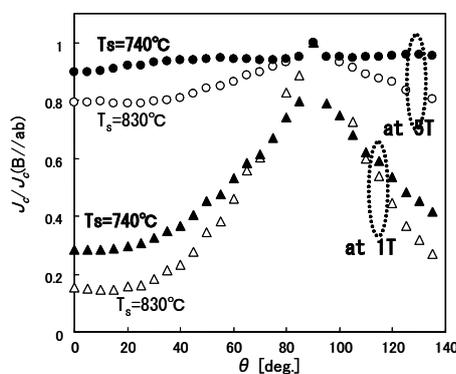


図4. SmBCOの77Kでの J_c 角度依存性

同様にRE元素をGdに変えたGdBa₂Cu₃O_x薄膜においても、 T_c および B_{irr} の増大とともに、7 Kにおける磁場中 J_c においてSmBCOに匹敵する値が達成されており、REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Sm, Gd, Er) 薄膜の有効性が再び実証された。今後3次元APCの最適化とともに、1次元APC技術との融合によりさらなる J_c 増大が期待される。

3. 研究実施体制

APCデザイングループ

- ① 研究分担グループ長：松本 要（京都大学大学院工学研究科、助教授）
- ② 研究項目： 1) APC構造のデザイン技術

APC作製プロセスグループ

- ① 研究分担グループ長：松本 要（京都大学大学院工学研究科、助教授）
- ② 研究項目： 1) 基板修飾法による1、2次元APCの導入プロセス開発
2) 高温超伝導薄膜中へのa軸/c軸配向領域の選択成長
3) 3次元人工ピン導入プロセスの開発

APC構造・特性評価グループ

- ① 研究分担グループ長：吉田 隆（名古屋大学工学研究科、助教授）
- ② 研究項目： 1) APCのex-situ観察技術の検討
2) 局所的超伝導特性評価と微細組織観察
3) APCを導入したR123薄膜の J_c と磁束挙動

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- K. Matsumoto, A. Takechi, T. Ono, I. Hirabayashi and K. Osamura, “Effect of perovskite oxide cap layer on superconducting properties of YBa₂Cu₃O_x films grown on mechanically polished SOE substrates, Physica C**392-396**, p. 830-834, 2003.
- A. Takechi, K. Matsumoto and K. Osamura, “YBa₂Cu₃O_{7-x} films on oxide buffer layer with perovskite structure prepared by metal-organic deposition method”, Physica C**392-396**, p. 895-899, 2003.
- 向田昌志, 山崎裕弥, 深海優樹, 楠 正暢, 松本 要, 吉田 隆, 一瀬 中, 堀井 滋, 齋藤 敦, 大嶋重利, “マイクロ波デバイス用各種バッファ層上のYBa₂Cu₃O_{7-d}薄膜の結晶性”, 低温工学, **38**, p. 546-553, 2003.
- Y. Ichino, R. Honda, K. Sudoh, Y. Yoshida, K. Matsumoto, R. Kita and Y. Takai, “The advantages of YbBa₂Cu₃O_y thin films for superconducting wire application”, Physica C **392-396**, p. 1250-1255, 2003.

- A. Takechi, K. Matsumoto, K. Osamura, “Oxide buffer layer with perovskite structure for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors prepared by metal-organic deposition method”, IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**, p. 2551-2554, 2003.
- K. Osamura, M. Sugano, K. Matsumoto, “Mechanical properties and their influence to transport property of multifilamentary Bi2223 tape”, IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**, p. 3540-3543, 2003.
- Kozo Osamura, Michikazu Sugano, and Kaname Matsumoto, “Mechanical property and its influence on the critical current of Ag/Bi2223 tapes”, Supercond. Sci. Technol., **16**, p. 971-975, 2003.
- T. Ono, K. Matsumoto, K. Osamura, I. Hirabayashi, “Crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films prepared by TFA-MOD method”, IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**, p. 2512-2515, 2003.
- Tomoaki Ono, Kaname Matsumoto, Kozo Osamura and Izumi Hirabayashi, “Microstructural observation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films prepared by TFA-MOD method”, Physica C**392-396**, p. 917-921, 2003.
- K. Matsumoto, A. Takechi, T. Ono, I. Hirabayashi, K. Osamura, “High critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films grown on mechanically polished surface-oxidized NiO/Ni substrates”, IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**, p. 2535-2538, 2003.
- 一野祐亮, 須藤公彦, 吉田 隆, 高井吉明, 向田昌志, 松本 要, “Pulsed Laser Deposition法で作成した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性と超伝導特性 (RE=Nd, Sm, Gd, Y, and Yb)”, 低温工学, **38**, p. 672-679, 2003.
- 松本 要, “薄膜法を用いた高温超伝導テープ線材の開発”, 表面技術, **54**, p. 997-999, 2003.
- 長村光造, 松本 要, “実用超伝導線材の開発状況と展望”, 応用物理, 73, p. 3-13, 2004.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：5件（CREST研究期間累積件数：5件）