

「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 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的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、ナノ粒子ドーピング、およびナノ組織分析評価技術の研究を実施した。

成果： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 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2-5倍の J_c を達成した。また得られた試料の磁場中の臨界電流密度 J_c を詳細に調べたところ、磁場を超伝導薄膜の c 軸に平行に印加したときに J_c のピークが現れることが分かった。これはナノアイランドによって c 軸に平行な転位が導入されたことを示している。またナノ組成制御によって、高温超伝導薄膜中に組成揺らぎを導入し、微細な非超伝導相を3次元APCとする手法の構築を進め、 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ (SmBCO) 膜で J_c =約0.28 MA/c m² ($B=5\text{T}$, $B//c$ 軸, 77K) とこれまでで最高の磁場中超伝導特性を得た。この値は、4.2Kで報告されている実用Nb-Ti超伝導線材の $J_c=0.3$ MA/c m² ($B=5\text{T}$) とほぼ同程度の高い特性である。さらに超伝導膜をマイクロ波デバイスに応用する際に重要となる表面抵抗は超伝導膜の持つ J_c に強く依存することが注目し、高品質な $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導膜中に急峻な界面を持つ BaZrO_3 ナノ粒子を導入することを実施した。 BaZrO_3 は薄膜成長時ロッド上に成長し、1次元のナノロッドを形成した。これよりこれまでのトップデータよりも低い表面抵抗を実現できた。

今後の見通し： APCと希土類系 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導薄膜技術と組み合わせることで、これまでで最高の J_c を達成することができた。これは77Kで報告されている J_c の世界記録である。我々が行っているAPC技術は内外から興味を持たれており、同様の研究が始まっている。競合外国研究機関として、米国の国立研究所 (ロスアラモス, オークリッジ), 空軍研究所, 大学, ベンチャーが参入してきている。APCはナノテクノロ

ジーと薄膜技術によって高温超伝導体の J_c を飛躍的に向上させようというもので、現在、日米欧や韓国で盛んに研究開発が進んでいるYBCO線材の作製プロセスにも十分適用可能なものであり、2010年前後から活発化すると予想される高温超伝導体の電力・産業応用への展開に少なからず資するものと期待される。

2. 研究実施内容

平成15年度より引き続いて、①APCデザイン技術、②APC作製プロセス開発、および③APC構造・特性評価技術の3つの研究開発を中心に進めてきた。これらの中から1次元APCおよび3次元APCの技術が進展し、またナノ粒子ドーピングによるナノロッド形成などの発見もあった。さらにAPC技術の応用展開についても予備検討を開始した。これらの実施内容について、以下に具体的に説明する。

(1) 1次元APC

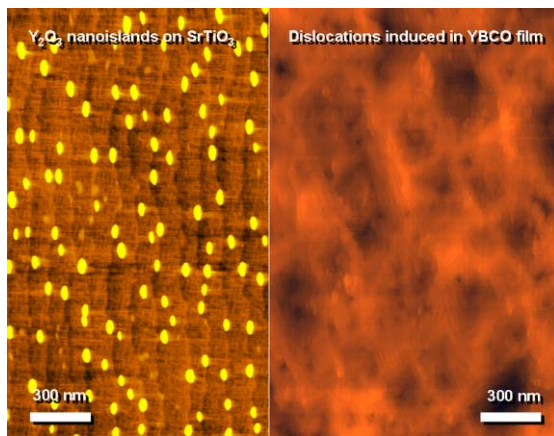


図1. ナノアイランドとYBCO薄膜中の転位

Y_2O_3 ナノアイランドを用いるナノテンプレート法についてさらに詳細な研究を行った。この方法は基板上にあらかじめ Y_2O_3 ナノアイランドを形成し、これらを起点として薄膜中に c 軸平行な転位を導入し、これらを高密度な1次元APCとするものである。図1に $SrTiO_3$ 上に形成された Y_2O_3 ナノアイランドと、その上に成膜されたYBCO薄膜中の転位の分布を示した。転位はYBCO薄膜表面をエッチングすることにより観察したものである。アイランドと転位の分布がほぼ一致しており、アイランド上に転位が導入されていることが分かる。転位密度は

$90 \mu m^{-2} \sim 150 \mu m^{-2}$ の間で変化させたが、この値は自然に導入される転位密度よりかなり大きなものである。

図2は1次元APCを含むYBCO薄膜とnatural pinning centerのみを含む純YBCO薄膜の77 Kの磁場中 J_c 特性を示したものである。この薄膜の B_{irr} は7 T (77 K, $B//c$)であるが、ナノアイランド形成により J_c が2~5倍向上していることが分かる。これは超伝

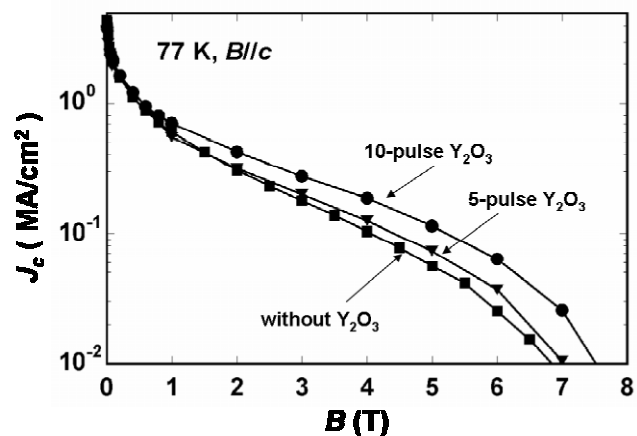


図2. 1次元APCを持つYBCO薄膜の J_c - B 特性

導薄膜中に導入された転位が、量子化磁束を有効にピンニングし、その結果として磁場中での J_c 増大を引き起こしたためと考えられる。図3は1次元APCを含むYBCO薄膜と純YBCO薄膜における J_c の磁場印加角度依存性 $J_c(\theta)$ を比較したものである。APCを導入することで $\theta = 0^\circ$ ($B//c$)近傍にブロードな J_c ピークが現れ、いずれの磁場下においても上昇している。我々はこの J_c の上昇を転位導入によるものと考えている。なお $\theta = 90^\circ$ ($B//c$)に現れる鋭い J_c ピークはイントリンシックピンニング、あるいは積層欠陥に起因するものである。

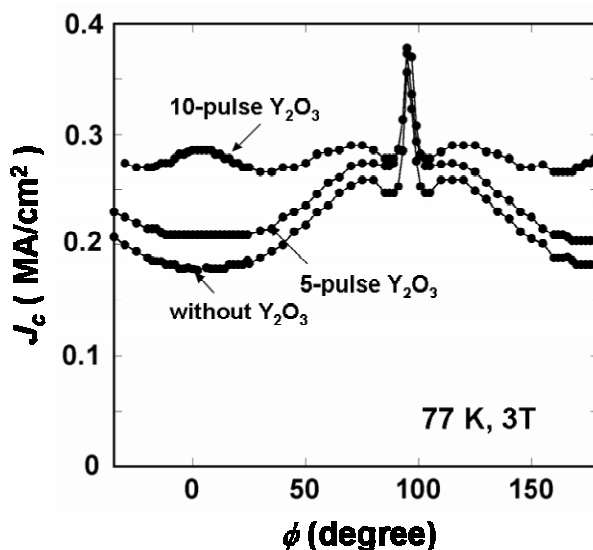


図3. 1次元APCを持つYBCO薄膜の J_c の磁場印加角度依存性

YBCO薄膜の磁場中における J_c の異方性の背景には B_{c2} の異方性がある。 c 軸方向と a/b 軸方向の電子の有効質量をそれぞれ m_c , m_{ab} として異方性パラメータを $\gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2}$ と定義すると、層状結晶構造に由来してYBCOで $\gamma = 5 \sim 7$ に達する。これらの物質の B_{c2} の磁場印加角度依存性は c 軸からの角度を θ とすれば、 $\epsilon(\theta) = [\cos^2 \theta + \gamma^{-2} \sin^2 \theta]^{1/2}$ として $B_{c2}(\theta) = B_{c2}(0) / \epsilon(\theta)$ と表わされる。 B_{irr} の磁場印加角度依存性もこれとほぼ同じ振る舞いを持つことが知られており、このことは多くのYBCO試料において、磁束液体状態から磁束固体へと遷移する臨界点近傍で確認されている。ただし c 軸方向に伸びた転位等、つまり c 軸方向に相関のある強いピンニングを有する試料においては、磁場印加方向が $B//c$ の場合に $B_{irr}(\theta)$ 依存性にピークが現れてくる。これはボーズグラス転移の証拠とされる。図3の結果は臨界点よりも低温・低磁場側であり、より転位の影響が現れていると考えられる。

しかしこれまでのところ、YBCO薄膜の J_c の角度依存性や温度依存性は通常のピンニングのスケーリング側では説明できていない。これは磁場や温度ごとに異なるピンニングが優先的になり、それらのピンニングの磁場依存性や温度依存性が異なるためと考えられる。完全な解明には優先的なピンニングを同定し、そのピンニングの密度や分布を制御して J_c の磁場依存性や温度依存性を詳しく調べる必要があり、APCによってこれらが実現できると期待できる。

(2) 3次元APC

c 軸配向 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ (SmBCO) シード層 (数10nm) 上に 低温成膜温度 ($T_s = 740^\circ\text{C}$) で作製した Sm/Ba置換量 $x=0.08$ のSmBCO薄膜が、磁場中で高特性を有することを明らかにしてきた。さらに、それらのTEM-EDX分析及びS-TEM観察から a/b 面方向にはSm/Ba置換量 x が化学量論組成よりも多い領域が約100nmサイズで、 c 軸方向には約50nmサイズで生成していることを確認にした。本報告では、Sm/Ba置換量 x の違いによる J_c - B 特性の変化及び結晶構造に関して述べる。

PLD法 (ArFエキシマレーザー) 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Sm/Ba置換量 x を0~0.12と変化させたSmBCO膜を0.7 μm 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、XRD, AFM, ICP, 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、微細構造は、TEM-EDXにより検討した。

図4にPLD法で作製したYBCO膜, SmBCO膜, 及びSm/Ba置換量 x を変化させて低温成膜プロセス (LTG: Low temperature growth) を用いて作製したSmBCO膜の J_c - B 特性 (77K $B//c$) を示す。比較に4.2Kで報告されているNb-Ti線材の特性も併記する。低温成膜プロセスを用いたSmBCO薄膜の磁場中での J_c 特性が、通常のPLD法で作製した膜に比べ飛躍的に向上していることが確認される。さらに、置換量 x により変化しており、SmBCO ($x=0.04$) でもっとも高い特性を示しており、 $J_c=0.28 \text{ M/cm}^2$ ($B=5 \text{ T}$, $B//c$, 77K) であることが分かる。このLTG-SmBCOの77Kにおける特性は、4.2Kで実用化されているNbTi線材の特性と比較して $B=5 \text{ T}$ 付近の磁場中の特性が同じレベルまで向上していることが分かる。

新規に購入した薄膜X線回折装置を用いて、置換量 x の違いによる a 軸長, b 軸長の変化, すなわち斜方晶性の変化を検

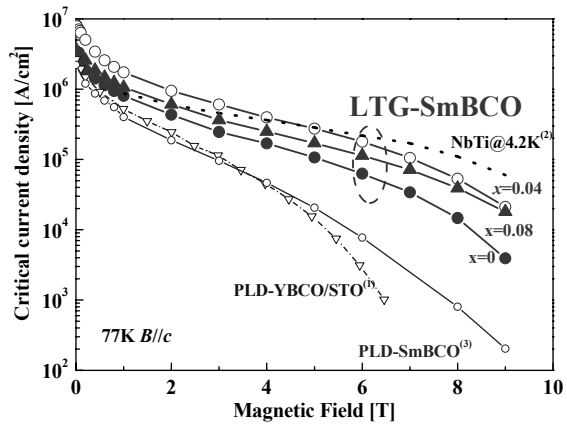


図4. 3次元APCを持つSmBCO薄膜の J_c - B 特性

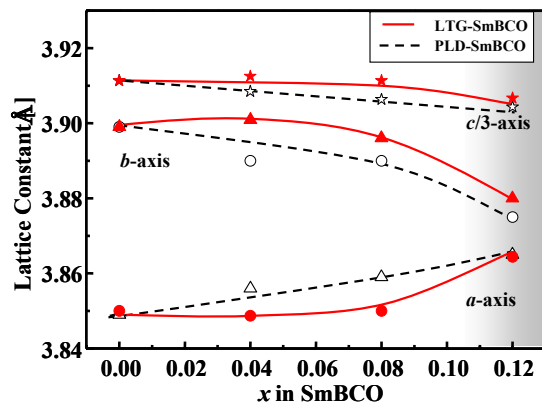


図5. SmBCO薄膜の格子定数の変化

討した結果を図5に示す。この場合、LTG-SmBCO ($x=0$)に比べ、LTG-SmBCO ($x=0.04$)およびLTG-SmBCO ($x=0.08$)の斜方晶性が大きくなっていることが確認された。一般的に、斜方晶性と T_c は相関関係があることから、置換量の変化による斜方晶性及び T_c の向上、さらに不可逆磁場 B_{irr} の向上により磁場中での高い J_c が得られたと推察している。

(3) ナノ粒子ドーピング

我々は、酸素ドーピングが容易である $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導体に着目し、その薄膜の成長条件最適化を行い、結晶性、超伝導特性に優れる $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を実現してきた。特にこれまで作製した膜の表面抵抗では、38GHz、30Kで $2\text{m}\Omega$ と低い値を実現した。本年度は、高品質な $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜中に BaZrO_3 ナノロッドを導入し、さらに表面抵抗を低減したので報告する。

PLD法と $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ターゲット中に0.5–1.5wt% BaZrO_3 粉末を分散させたターゲットを用いて、 SrTiO_3 (100)基板上に膜厚約360nm程度の c -軸配向した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜を作製した。チャンバー内も含めて、成膜後の酸素中熱処理は行っていない。得られた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の評価は、XRD, AFM, TEMなどの薄膜結晶評価、4端子測定による T_c 測定及び誘電体共振器法による表面抵抗の測定などの電気特性評価を行った。

1.5wt% BaZrO_3 粉末を分散させた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ターゲットを用いて作製した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜のx線回折によれば、 $2\theta = 44^\circ$ 付近に BaZrO_3 の面間隔に対応するピーク

が現れ、 BaZrO_3 が薄膜内に存在していることを示す。しかし、このピークの半値幅が狭いことから、ナノパーティクルとなっていないことが推定される。図6にこの薄膜の断面透過電子顕微鏡観察像を示す。非情にきれいな $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の CuO_2 面に対応する微細な横筋を貫いて、太さ10nmほどの BaZrO_3 ナノロッドが $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の CuO_2 面に垂直に成長していることが分かる。ターゲット中に分散させた BaZrO_3 ナノパーティクルが $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の成長時にナノロッドとして成長していると考えられる。図7に、この膜とこれまでの最適化された BaZrO_3 ナノロッドの含まれていないpureな $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜との表面抵抗を比較した結果を示す。トップデータであるpureな

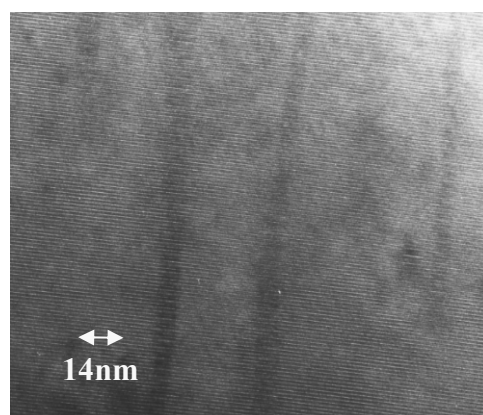


図6. $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜中に形成されたナノロッド

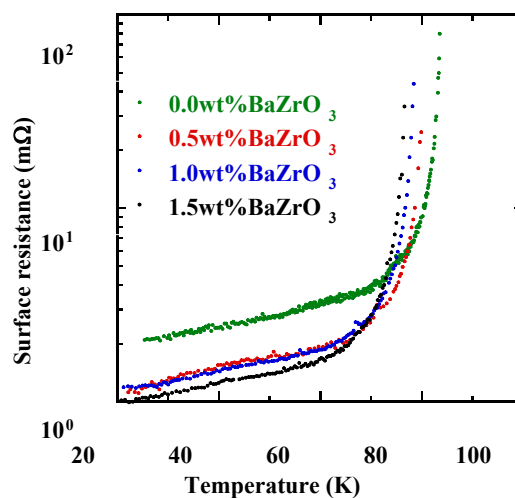


図7. ナノロッドを持つ $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の表面抵抗と BaZrO_3 ドーパ量の関係

ErBa₂Cu₃O_{7-δ}膜に対して、BaZrO₃ナノロッドを含んだErBa₂Cu₃O_{7-δ}膜は非常に低い表面抵抗を示すことが明らかとなった。このことはBaZrO₃ナノロッド導入の有効性を明確に示している証拠となっている。

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（京都大学工学研究科、助教授）

② 研究項目：1) APC構造のデザイン技術

概要： 磁束ピンニング理論によるAPC構造のデザインを行う。転位、結晶粒界、a/c軸配向界面、非超伝導 - 超伝導界面および微細な非超伝導相やa軸粒を検討する。

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

概要： 基板修飾法やナノ加工、非化学量論組成ターゲット、あるいは後熱処理等により(i)転位、転位列(ii)結晶粒界、a/c軸配向界面や非超伝導-超伝導界面、そして(iii)微細な非超伝導相やa軸粒を高温超伝導薄膜中に導入する。またAPC技術の応用展開の予備検討も開始する。

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

概要： ナノスケールのAPC構造やその成長過程を評価するex-situ手法を検討する。電子顕微鏡や薄膜X線にて微細組織を調べ、またMOIの局所超伝導特性評価技術を検討する。さらにAPCの次元性の違いや123相内のキャリアドーパ量の違いによる系の磁束ピンニングの変化を磁場下での輸送現象からも調べていく。

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

- Kaname Matsumoto, Tomoya Horide, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, Yutaka Yoshida, Masashi Mukaida, "Critical current control in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films by artificial pinning centers", Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L246-248, 2005.
- Yutaka Yoshida, Kaname Matsumoto, Yusuke Ichino, Masashi Itoh, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, Masashi Mukaida, Yoshiaki Takai, "High-critical-current density epitaxial films on SmBa₂Cu₃O_{7-x} in high field", Jpn. J.

Appl. Phys., **44**, L129-L132, 2005.

- M. Mukaida, M. Miura, Y. Yoshida, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, Atsushi Saito, Fumihiko Hirose, Yutaka Takahashi, Shigetoshi Ohshima, "Hetero-epitaxial growth of CeO₂ films on MgO substrates", Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L318-L321, 2005
- Shigeru Horii, Kozo Osamura, "Anisotropy and Lorentz-force dependence of critical current density in the c-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film", Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L111-L113, 2005.
- A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii, and K. Kishio, "Improved critical current properties observed in MgB₂ bulks synthesized by low temperature solid-state reaction", Supercond. Sci. Technol., **18**, p.116-121, 2005.
- K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Enhancement of Critical Current Density of YBCO Films by Artificial Pinning Centers due to the Distributed Nano-Scaled Y₂O₃ Islands on Substrates", Physica C**412-414**, p.1267-1271, 2004.
- T. Horide, K. Matsumoto, K. Osamura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Flux pinning properties of YBCO films deposited on SrTiO₃(100) and MgO(100) substrates", Physica C**412-414**, p.1291-1295, 2004.
- S. Horii, M. Mukaida, K. Matsumoto, T. Ohazama, A. Ichinose, Y. Yoshida, J. Shimoyama, K. Kishio, "Post-annealing effects of superconducting properties on ErBa₂Cu₃O_y thin films fabricated by pulsed laser deposition", Physica C**412-414**, p.1306-1309, 2004.
- M. Ito, Y. Ichino, T. Miura, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, "Low temperature growth of high-J_c Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y films", Physica C**412-414**, p.833-837, 2004.
- A. Ichinose, Y. Yamamoto, M. Mukaida, A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita, K. Inoue, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, "Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x} films on cap-layer-buffered MgO substrates using precursor films deposited from Y, BaF₂ and Cu", Physica C**412-414**, p.1321-1325, 2004.
- Y. Yamamoto, M. Mukaida, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, A. Saito, S. Ohshima, "Evaluation of buffer materials for fluorine contained solid phase epitaxy of 123 film on MgO substrates", Physica C**412-414**, p.1316-1320, 2004.
- Y. Shingai, M. Mukaida, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, A. Saito, S. Ohshima, "Selective preferred orientation control of YBa₂Cu₃O_{7-x} films on a substrates", Physica C**412-414**, p.1296-1300, 2004.

- T. Ohazama, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, A. Saito, S. Oshima, "Growth of high-quality $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films", *Physica C* **412-414**, p.1301-1305, 2004.
- Masashi Mukaida, Masashi Ito, Ryusuke Kita, Shigeru Horii, Ataru Ichinose, Kaname Matsumoto, Yutaka Yoshida, Atsushi Saito, Kunihiro Koike, Fumihiko Hirose, Shegetoshi Ohshima, "Reduction of surface resistance of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by BaZrO_3 nano-particle inclusion", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, p.L1623-L1625, 2004.
- Shigeru Horii, Ataru Ichinose, Masashi Mukaida, Kaname Matsumoto, Tohru Ohazama, Yutaka Yoshida, Jun-ichi Shimoyama, Kohji Kishio, "Enhancement of critical current density on $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films by a post-annealing process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, p.L1223-1225, 2004.
- A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii, and K. Kishio, "Synthesis of high J_c MgB_2 bulks with high reproducibility by modified powder-in-tube method", *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, p. 921-925, 2004.
- S. Ueda, J. Shimoyama, A. Yamamoto, S. Horii, and K. Kishio, "Enhanced critical current properties observed in Na_2CO_3 doped MgB_2 ", *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, p.926-930, 2004.
- Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, H. Ikuta, U. Mizutani, "Influence of oxygen pressure and substrate temperature on $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin film qualities by pulsed laser deposition", *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, p.775-780, 2004.
- 重森雅直、内田智史、堀井滋、下山淳一、岸尾光二, "3d遷移金属置換Bi(Pb)2212単結晶の磁束ピンニング特性", *低温工学*, **39**, p 155-160, 2004.
- 伊藤正和, 吉田 隆, 一野祐亮, 三浦正志, 高井吉明, 松本 要, 一瀬 中, 向田昌志, 堀井 滋, "磁場中高 J_c 線材を目指した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製", *低温工学*, **39**, p. 523-528, 2004.
- 吉田 隆, 須藤公彦, 一野祐亮, 伊藤正和, 高井吉明, "高 J_c $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ 膜の表面形状", *低温工学*, **39**, p. 483-487, 2004.
- 松本 要, 志井秀行, 一瀬 中, 足立大樹, 吉田 隆, 堀井 滋, 向田昌志, 長村光造, "2軸配向金属基板上に成膜した CeO_2 薄膜の結晶配向と微細組織", *日本金属学会誌*, **68**, p. 730-736, 2004.
- 吉田 隆, 松本 要, 須藤公彦, 一野祐亮, 宮路幸司, 一瀬 中, 堀井 滋, 向田昌志, 高井吉明, "レーザ蒸着法で作製した $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ 膜の高磁場中 J_c 特性", *日本金属学会誌*, **68**, p. 737-741, 2004.
- 堀井 滋, 向田昌志, 松本 要, 大狭間徹, 一瀬 中, 吉田 隆, 斉藤 敦, 下山淳一, 岸尾光二, "パルスレーザー蒸着法で作製した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性に

与える酸素アニール効果”，日本金属学会誌，**68**，p. 748-755，2004.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：8件）