

「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

(1) 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。

(2) これまでの研究概要

ギンツブルグ・ランダウ (GL) 理論やボーズグラス理論に基づく APC デザイン技術、基板表面修飾、ナノ粒子ドーピング、キラー原子ドーピング、ナノコンポジション制御等々による 0 次元から 3 次元にわたる次元性を持つ APC 導入技術開発、ナノ組織分析評価技術開発、および APC 技術の線材やマイクロ波素子などへの応用展開の検討も開始した。

(3) 研究進捗・成果

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜にナノアイランドで基板表面修飾を施し 1 次元 APC を導入する方法において、巨視的ピン止め力 $F_p (=J_c \times B, \text{ここで } B \text{ は磁場})$ の最大値として $8.4 \text{ GN/m}^3 (77\text{K}, B//c)$ を得た。この値は $4.2\text{K}, 5\text{T}$ における NbTi 線材の最大 F_p 値 ($=15.0 \text{ GN/m}^3$) の約半分であった。また高品質な $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導膜中に BaZrO_3 ナノロッドを形成させることで $F_p=13.0 \text{ GN/m}^3 (77\text{K}, B//c)$ を得ており同手法の有効性を示した。さらに粒径を制御した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導膜においては粒径を細かくすることで磁場中特性が上昇し、 $F_p=14.9 \text{ GN/m}^3 (77\text{K}, B//c)$ を達成した。この値は実用 NbTi 線材の最大 F_p 特性にほぼ匹敵している。さらに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、ピン止め点を導入する手法においては $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ 膜で $F_p=20.1 \text{ GN/m}^3 (77\text{K}, B//c)$ を実現し、高温超伝導薄膜で 77K において初めて NbTi の特性を上回った。以上の結果に基づき、APC 技術の線材への適用の検討を開始した。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と J_c 特性との関連についても検討した。

(4) 今後の見通し

APC 技術の適用による高温超伝導薄膜において、これまでで最高の巨視的ピン止め力を達成することができた。これは 77K で報告されている F_p の世界記録であるとともに、得られた J_c は昨年の値を大きく上回って現在も世界記録を更新中である。応用超伝導分野の世界的権威である米国

ウイスコンシン大学超伝導応用研究センターの David Larbalestier 教授からは「unbeatable results」と高い評価を得た。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がまだキャッチアップしているグループは米国にも存在せず、当チームの手法の優位性を示している。当チームの結果が刺激となって米国、日本において APC 技術を高温超伝導線材に適用しようという流れが加速しており、当初の予想どおり高温超伝導応用にはずみをつけた形になってきている。

2. 研究実施内容

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 (ボルテックス) を強力にピンニング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している。これら APC 技術を用いた高温超伝導線材やマイクロ波素子等への応用検討も開始している。

高温超伝導線材の分野においては、日米を中心に開発競争が活発化しており、当チームの成果は直接これら技術に適用できる。線材開発を強力に進めている米国国立研究所やベンチャー、および日本の超電導工学研究所でも、ナノ組織制御の研究を開始した。本研究で行っているようなナノ組織制御手法を用いて、液体窒素 (77K) 近傍における J_c 特性を向上させることで、応用展開が早まるものと期待される。

以下に平成 17 年度の研究実施内容をまとめた。

(1) ナノスケールデザイン

効果的な APC を形成するためには、その APC 材質の選択はもとより APC の空間的デザインが重要である。高温超伝導体中の磁束量子のサイズは数 nm であり、これらを強くピンニングするためには数 nm サイズのピンニング点を数 10 nm の間隔で配置する必要がある。このようなナノ構造の実現には GL 理論やピンニング理論に基づいたデザインが重要である。本研究では実験的・理論的検討によりピンニング構造デザインの指針を得ることを目指した。

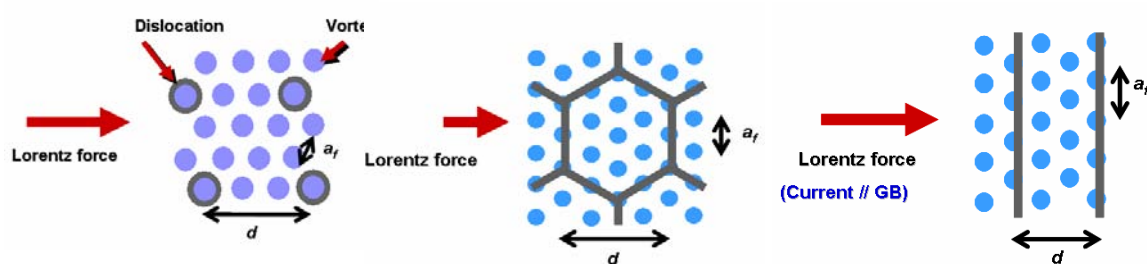


図1. 転位、粒界および平行粒界によるピンニング構造。

図1に示すように、転位や粒界などの次元性や構造の異なる APC 構造において、その巨視的ピンニング力 F_p の磁場依存性を見ると $F_p \propto B$ となる低磁場領域 (single vortex pinning), $F_p \propto B^{1/2}$ となる中磁場領域 (plastic pinning) に分けることができ、この依存性が変わる磁場が B^* である。

Single vortex pinning 領域が広いと高磁場側まで高い F_p が得られることが明らかになってきており、これは種々の APC 構造とピンニング特性を比較検討することで、当チームが初めて実験的に明らかにしてきたことで、 B^* が高くなるようなナノ構造を実現することは、APC 設計の重要な指針であるといえる。

(2) ナノ構造導入

薄膜法によって、超伝導体中に各種 APC の導入ができることが明らかになりつつある。現在検討を進めている APC 構造を図 2 に示す。1 次元 APC 形成のためのナノアイランドを用いた基板修飾法では、この手法で自由に転位密度を制御できることが明らかになり、転位と超伝導特性との関係が調べられている。今後は、厚膜化したときに十分試料全体に転位を導入できるかどうかの検討が必要となっている。2 次元 APC となりうる粒界制御に関しては、今回初めて、高温超伝導薄膜でも粒界がピンニングに寄与していることが明らかになった。粒径を自在に制御することで、今後この方法が応用にも適しているかどうかを検討される。3 次元 APC の導入では、 BaZrO_3 ナノ粒子ドープが予想に反して自己整列ナノロッドを形成することが明らかになった。これは 3 次元というよりも 1 次元 APC と呼ぶべきものであり、その特異なロッド構造の形成機構解明が待たれる。またスピノーダル分解に起因すると考えられる 3 次元ナノネットワーク状のピンニング点の導入の可能性も開けつつあり、これは高磁場において高い J_c を達成する有望な方法である。このように APC 導入技術の研究は様々なナノ構造形成法へと発展しつつある。

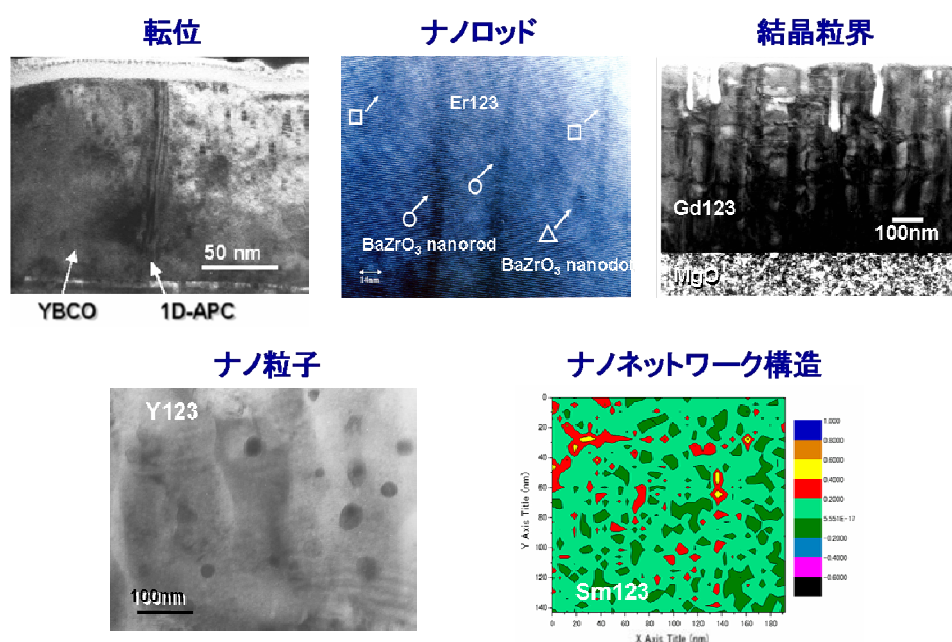


図 2 エピタキシャル高温超伝導薄膜中に導入された各種 APC 構造の TEM 写真および組成マップ

(3) ナノ構造・特性評価

TEM 観察は電力中央研究所が中心となって実施した。高分解能 SEM は京都大学で、AFM/STM は名古屋大学、九州大学、京都大学が主体で行っている。高分解能の TEM-EDX に

関しては電力中央研究所や外部機関と連携して技術開発を進めている。薄膜 X 線は名古屋大学が実施し、逆格子マッピングや表面ラフネスなどの非破壊検査に効力を発揮しつつある。またナノスケールの微細構造を非破壊で観測する手段として、SPring 8 による X 線小角散乱測定技術を開発した。液体ヘリウムを用いる磁場中超伝導特性評価は京都大学と東京大学の装置を用いて実施されている。線材化を目指して大電流通電可能な磁場中超伝導特性評価装置は、首都大学所有の装置に新開発のクライオスタットを附加することで整備中である。

(4) APC 技術応用研究

平成 17 年度よりこれまで開発してきた APC 技術の超伝導線材への適用研究を開始した。線材となる金属基板上の超伝導体の成膜は単結晶基板上の成膜と本質的には同じであるが、表面ラフネスや結晶配向性、あるいは界面反応性などの点で若干異なる。この点の調整を実施している。またマイクロ波デバイスへの応用においては表面抵抗の低減が重要であるが、APC が導入された試料の表面抵抗を実際に測定することにより、APC の効果の確認を開始した。

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、助教授）
- ②研究項目：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、助教授）
- ②研究項目：
 - ・基板修飾法による 1, 2 次元 APC の導入プロセス
 - ・三次元 APC 導入プロセス
 - ・ナノ加工による配向界面、非超伝導-超伝導界面 APC 導入プロセス

「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、助教授）
- ②研究項目：
 - ・APC の ex-situ 評価技術の検討
 - ・局所的超伝導特性評価と微細組織観察
 - ・APC を導入した RE123 薄膜の J_c と磁束挙動

「APC 応用技術」グループ

- ①研究分担グループ長：松本 要（京都大学、助教授）
- ②研究項目：
 - ・金属基板上への APC 技術の適用検討

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、
“Sm/Ba 組成比が $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響”、低温工学、
Vol.40 No.12、2005
- 向田昌志、新海優樹、堀出朋哉、齋藤敦、伊藤正志、喜多隆介、松本要、吉田隆、一瀬中、堀井滋、山田和広、森信幸、“ BaZrO_3 導入 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の磁場中超伝導特性”、低温工学、Vol.41 No.3、2005
- Yutaka YOSHIDA, Kaname MATSUMOTO, Masashi MIURA, Yusuke ICHINO, Yoshiaki TAKAI, Ataru ICHINOSE, Shigeru HORII and Masashi MUKAIDA,
“High-Critical-Current-Density $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films Induced by Surface Nanoparticle”, Jpn. J. Appl. Phys., **Vol. 44**, L 546–L 548, 2005.
- K. Matsumoto, D. Takahara, T. Horide, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, M. Mukaida, K. Osamura, “High- J_c Gd-Ba-Cu-O Epitaxial Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, IEEE Trans. Applied. Supercond., IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.2719–pp.2722, 2005
- Yutaka Yoshida, Yusuke Ichino, Masashi Miura, Yoshiaki Takai, Kaname Masumoto, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, M. Mukaida, “High Critical Current Density in High Field in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ Thin Films”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.2727–pp.2730, 2005
- Y. Shingai, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, F. Hirose, K. Koike, A. Saito, S. Ohshima, “Fabrication of a/c Axes Oriented Grain Boundaries in YBCO Films by Selective Growth”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.2935–pp.2938, 2005
- Y. Nakamura, Y. Isozaki, M. Miura, T. Kuroiwa, Y. Yoshida, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, S. Ohshima, “YBCO Thin Films on TiO_2 Buffer Layer Deposited by RF Magnetron Sputtering”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3028–pp.3030, 2005
- O. Miura, Y. Ono, D. Ito, K. Matsumoto, “Critical Current Density Characteristics in YBCO Films on MgO Substrates by Pulsed Laser Deposition”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3042–pp.3045, 2005
- Masashi Miura, Masakazu Itoh, Yusuke Ichino, Yutaka Yoshida, Yoshiaki Takai, Kaname Matsumoto, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, Masashi Mukaida, “Effect of Sm/Ba Substitution on the J_c in Magnetic Field of SmBCO Thin films by Low Temperature Growth Technique”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3078–pp.3081, 2005

- Ataru Ichinose, Kaname Matsumoto, Masashi Mukaida, Yutaka Yoshida, Shigeru Horii, Shirabe Akita, “Microstructure of High- T_c Superconducting Films Having Artificial Pinning Centers”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3718—pp.3721, 2005
- Y. Ichino, R. Honda, M. Miura, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, “Microstructure and Field Angle Dependence of Critical Current Densities in REBa₂Cu₃O_y Thin Films Prepared by PLD Method”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3730—pp.3733, 2005
- T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, Y. Yoshida, S. Horii, M. Mukaida, K. Osamura, “Angular Dependence of Critical Current Density in Y-Ba-Cu-O Thin Films”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3734—pp.3737, 2005
- K. Matsumoto, T. Horide, P. Mele, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, M. Mukaida, K. Osamura, “ J_c Enhancement in YBa₂Cu₃O_x Thin Films by Introduction of One-Dimensional Artificial Pinning Centers”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3774—pp.3777, 2005
- S. Sugai, N. Kaji, A. Osuka, K. Takenaka, S. Horii, and H. Ikuta, “Tomonaga-Luttinger Liquid- Fermi Liquid Transition in chain of PrBa₂Cu₄O₈”, J. Phys. Soc. Jpn. **Vol. 74** (2005) 871-874.
- T. Nakashima, T. Maruyama, M. Honzumi, S. Horii, J. Shimoyama, and K. Kishio, “Control of microstructure in Er123 melt-solidified bulks for enhanced critical current properties”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp.3176—pp.3179, 2005
- S. Ohshima, K. Takeishi, A. Saito, M. Mukaida, Y. Takano, T. Nakamura, I. Suzuki, M. Yokoo, “A simple measurement technique for critical current density by using a permanent magnet”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp. 2911-pp.2914, 2005
- S. Ohshima, M. Shirakawa, T. Nishimura, A. Saito, M. Mukaida, “Hetero-epitaxial growth of YBCO thin films on the A-cut plane sapphire substrates”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp. 2985-pp.2988, 2005
- A. Saito, M. Shirakawa, K. Kitamura, Y. Noguchi, M. Mukaida, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, S. Ohshima, “Dependence of surface resistance in HTS thin films on a DC magnetic field”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp. 3692-pp.3695, 2005
- A. Saito, M. Shirakawa, K. Kitamura, Y. Noguchi, M. Mukaida, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, S. Ohshima, “Relationship between surface resistance and critical current density of HTS thin films in a DC magnetic field”, IEEE Trans. Applied. Supercond., **Vol.15**, pp. 3696-pp.3699, 2005
- F. Hirose, K. Kurita, Y. Takahashi, M. Mukaida, “Operation mechanism on SiGe/Si/Si PIN diodes explained using numerical simulation”, ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS 8 (7): **G160-G163**, 2005

- M. Mukaida, T. Horide, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, Y. Yoshida, O. Miura, K. Matsumoto, K. Yamada, N. Mori, “Critical Current Density Enhancement Around a Matching Field in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films with BaZrO_3 Nano-Rods”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 44**, L952 - L954, 2005
- K. Matsumoto, T. Horide, P. Mele, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, “Effects of artificial pinning centers on critical currents in high-temperature superconducting films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1091-10951, 2005
- P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, O. Miura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, “Control of Y_2O_3 nanoislands deposition parameters in order to induce defects formation and its influence on the critical current density of YBCO films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1108-1112, 2005
- Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, M. Mukaida, S. Horii, “ J_c characteristics in high magnetic field and microstructure of $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1043-1050, 2005
- M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, S. Horii, “In-plane alignment and superconducting properties in high- J_c $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 985-989, 2005
- R. Honda, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, “Effect of substituted rare earth element in $(\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films on growth orientation and superconducting properties”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1005-1009, 2005
- M. Mukaida, M. Miura, A. Ichinose, S. Horii, K. Matsumoto, Y. Yoshida, F. Hirose, K. Koike, Y. Takahashi, A. Saito, S. Ohshima, “Crystal distortion associated with ortho-tetra transition of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1010-1014, 2005
- M. Ito, M. Mukaida, R. Kita, A. Ichinose, S. Horii, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Saito, S. Ohshima, F. Hirose, “Microstructure of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films with BaZrO_3 dispersion pinning centers for high- J_c applications”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1415-1418, 2005
- Y. Shingai, M. Mukaida, T. Ohazama, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, K. Koike, F. Hirose, A. Saito, S. Ohshima, “Growth and characterization of a-axis oriented $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films using double buffer layers”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1424-1428, 2005
- M. Miura, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, A. Saito, F. Hirose, S. Ohshima, “Growth of $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films under an ozone atmosphere”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1429-1433, 2005
- T. Ohazama, M. Mukaida, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, F. Hirose, A. Saito, S. Ohshima, “Low surface resistance Zn-doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1611-1615, 2005

- S. Horii, M. Mukaida, Y. Ichino, K. Matsumoto, T. Ohazama, A. Ichinose, Y. Yoshida, J. Shimoyama, K. Kishio, “Oxygen post-annealing effects on critical current properties of PLD- $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films grown at several substrate temperature”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 1015-1020, 2005
- R. Kita, K. Nezu, K. Yokoyama, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, “Effect of AZrO_3 (A=Ca, Sr, Ba) addition on the superconducting properties of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ”, *Physica C*, **Vol. 426-431**, Pages 550-555, 2005
- M. Miura, Y. Y. Yoshida, Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, “Enhancement of Flux-Pinning in Epitaxial SmBCO Films by Introduction of Low-Tc Nanoparticles.”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 45**, No. 1, 2006, pp. L11-L13, Dec. 28
- P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, O. Miura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii, “Tuning of critical current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by control of Y_2O_3 nanoislands size and density on annealed SrTiO_3 substrates”, *Supercond. Sci. Technol.* **Vol. 19**, page. 44–50, 2005
- Y. Ichino, H. Matsuo, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, “Possibility of High Deposition Rate in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films Prepared Using the Vapor-Liquid-Solid Growth Mode”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 45**, No. 2A, pp. 758–760, 2006,

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：6 件）