「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

(1)研究のねらい

本研究においては、ナノ組織制御により高温超伝導薄膜中に工学的にデザインされたナノスケールの結晶欠陥 (人工ピン: APC)を導入し、これらによって量子化磁束を強力にピン止めして高温超伝導薄膜の臨界電流密度 J_c を飛躍的に向上させ、その産業化・商業化を促進することを通じてエネルギーの高度利用に資することを目的としている。これまでの研究によって高品質なエピタキシャル高温超伝導薄膜中に、次元性を考慮したナノスケールの人工ピンを導入することに成功してきた。図1にそれらの模式図を示す。この方法によって液体窒素温度 (77K) における J_c が磁場中において、従来値に比べて 1 桁以上向上することを実現している。

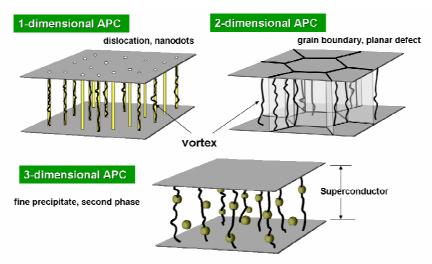


図1 次元性を考慮した人工ナノ欠陥(1次元,2次元,3次元人工ピンの模式図)

(2)これまでの研究の概要

高温超伝導の J_c は結晶欠陥の存在に敏感であり、超伝導特性を劣化させずにいかにして超伝導体中に量子化磁束の強力なピン止め点を導入するかが、超伝導材料研究者の大きな関心事となっている。当チームでは、システマチックな人工ピン導入研究を展開してきており、世界的にもこ

の分野をリードしている。人工ピン技術は将来の高温超伝導線材の大量製造時においても,特性 を決定する重要な技術になると考えられており、日米欧を中心に近年競争が激化している。

(3)研究進捗・成果

ナノ構造評価に関しては、TEM および TEM-EDX を用いて1次元から 3 次元にわたる種々の APC 構造の評価に成功した。1次元ナノロッドの形成では、TEM および TEM-EDX を用いることで、ナノロッドが $BaZrO_3$ 等のペロブスカイト酸化物であることを突き止めた。また TEM-EDX を駆使する ことで、ナノスケールの Y_2O_3 ナノ粒子や Sm リッチ相が量子化磁束の強いピン止め点になっている ことを明らかにしている。これ以外にも、SPring8 放射光施設を利用した高輝度 X 線小角散乱法に よって、超伝導薄膜中のナノ構造を非破壊で評価できる技術確立や、薄膜 X 線法による歪・結晶 構造解析技術等において成果を得ている。

APC 応用研究の一環として、これまで開発してきた単結晶基板上 APC 技術の実用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膜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、基板と超伝導膜の成長様式などの点で若干異なることが推察される。今年度は、ハステロイ金属基板上に結晶粒方位が揃った(配向)酸化物中間層としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)層(IBAD テープ)及び CeO_2 層を設けて $SmBa_2Cu_3O_x$ (Sm123)超伝導線材を作製し、その特性が単結晶基板上 Sm123 膜と同等の性能であり、さらに実用 NbTi 超伝導線材 (4.2K)の特性に匹敵する性能も確認された。

(4) 今後の見通し

藤嶋領域で開始した酸化物高温超伝導薄膜への人工ピン・APC 導入技術の研究は、開始から 4 年が経過し、高温超伝導の基礎・応用研究の中でも重要な地位を占めるにいたった。国内外の 超伝導関連の学会においても、人工ピンの研究報告は大変盛んである。今後も人工ピン形成とい う、エピタキシャル薄膜中へのナノ構造導入技術の体系化とともに、線材への応用研究はもとより、他の機能性材料への展開の検討を進めていく予定である。なお、最新情報では、米国 DOE が "Basic Energy Science"プログラムの中で新規な超伝導基礎研究開始の検討を始めており、その中では当チームでおこなってきた人工ピン研究に類似の研究が主要テーマとして盛り込まれている。

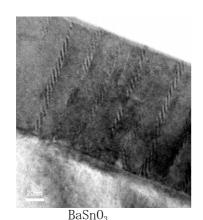
2. 研究実施内容

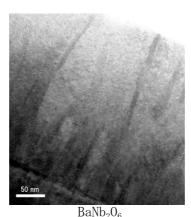
ナノ組織制御により、高温超伝導体中に工学的にデザインされたナノスケールの結晶欠陥である人工ピン(Artificial Pinning Center: APC)を導入し、これらによって量子化磁束を強力にピン止めして高温超伝導体の臨界電流密度(J_c)を飛躍的に向上させることをめざしている。高温超伝導線材の分野においては、日米を中心に開発競争が活発化しており、当チームの成果は直接これら技術に適用できる。線材開発を強力に進めている米国国立研究所やベンチャー、および日本の超電導工学研究所でも、ナノ組織制御の研究をすでに開始している。本研究で行っているようなナノ組織制御手法を用いて、液体窒素(77K)近傍における 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18年度の研究実施内容をまとめた。

(1)ナノ構造導入

平成 18 年度は、昨年までの成果に基づいて、さらに特性向上を目指した材料開発を進めた。昨年は、1 次元 APC 物質として $BaZrO_3$ ナノロッドを検討したが、今年度は Zr サイトを他の物質に変えたナノロッド形成について検討した。これは Zr サイトの置換が容易であり、わずかな結晶構造上の違いが J_c 特性に影響を与える可能性があるからである。具体的な物質として Ba を含む以下の物質を検討した(検討した新規 APC 導入物質: $BaSnO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $BaWO_4$ 、 $BaNb_2O_6$)。これらはペロブスカイト型構造を持つものとその周辺物質である。図 2 にそれら APC の断面 TEM 写真の例を示す。





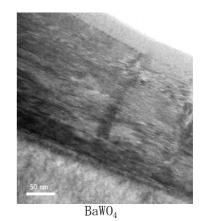


図2 各種製法によって作製した高温超伝導薄膜中の1次元APC(ナノロッド)

導入方法としては、従来法である混合ターゲット法とともに、新たに開発した"Surface-Modified Target"法を用いた。前者は、所望の濃度となる APC 混合物質と、化学量論組成の高温超伝導物質を混合させて焼結させて作製した PLD(パルスレーザー蒸着)法用のターゲットを用いるものである。一方、後者は化学量論組成の高温超伝導物質からなるターゲット上に、所望の APC 導入物質の焼結体(あるいは単結晶)の小片を貼り付け、そのまま通常の PLD に利用するものである。われわれは、これを"Surface-Modified Target"法と呼んでいる。この方法は、エピタキシャル薄膜中に、簡便な方法でナノ構造を導入する手法として有効である。以上の方法で形成された高温超伝

導薄膜は、大変高いピン止め特性を有しており、77K の5T の 磁場中 (B/c) において $0.3MA/cm^2$ を越える J_c 特性が得られるようになっている。これは応用上大変有望な結果であり、今後の展開が大いに期待される。

これ以外にも、新しい方法として、 Y_2O_3 と"Surface-Modified Target"法による 3 次元 APC の導入や、Sm123 薄膜中への $BaZrO_3$ の導入、 $BaZrO_3$ ナノロッドと Y_2O_3 ナノ粒子の同時混合、 さらに冒頭でも述べたように、高温超伝導薄膜中への微量な Coドーピングによる APC の導入等が試みられている。Coドーピングでも図 3 に示すように、c 軸方向の J_c の増大が観察され ており、この方向に1次元的な APC が形成されている可能性 がある。

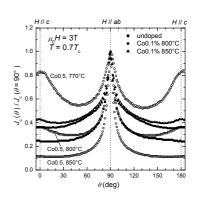


図 3 Co ドープ Er123 薄膜の J_c の磁場印加角度依存性。

(2)ナノ構造・特性評価

平成 18 年度は、以下の各種人工ピンを導入した高温超伝導薄膜の微細構造評価を TEM および TEM-EDX を中心に実施した。特に以下に示すように、1 次元 APC である $BaZrO_3$ を代表とする常伝導ナノロッドのエピタキシャル薄膜中の分散状態やその形成機構、あるいは 3 次元 APC である Y_2O_3 ナノ粒子等の形成とその微細構造評価等を中心に研究を進めた。

- ① 1次元,2次元,および3次元 APC の高温超伝導薄膜中における形態・分散状態の評価。
- ② BaZrO₃ナノロッドのロッド長制御

BaZrO₃ ナノロッドは原料供給方法によりナノロッド長を制御可能であること、および、ナノロッド 長を可変することにより臨界電流密度の磁場角度依存性を制御できることを確認した。これは、 より高次のナノ構造制御が可能であることを示しており、より高度な量子化磁束のピン止め制御 が可能となると考えられる。現在、その形成法の確立とともに、超伝導物性に与える効果につい て基礎検討を開始している。なお、この成果は以下の特許として平成 18 年度に出願している。

◎出願特許:「超電導膜およびその製造方法」 共同出願 特願 2006-312038

③ ナノロッド形成物質の探索

 $BaZrO_3$, $BaSnO_3$, $BaNb_2O_6$, $BaWO_4$ といった Ba 複合酸化物はナノロッドを形成することを電子顕微鏡による微細組織観察によって明らかにし, $BaZrO_3$ 以外の種々の材料によるナノロッド人工ピンの可能性を示した。

④ 新規2次元APC 構造の提案

新しい2次元人工ピン作製法の検討として、高温超伝導層と非超伝導層の積層構造を有する膜の構造評価を実施し、約 10 nm 間隔の積層構造の生成を確認し、界面による2次元人 APC の可能性を示した。ここでは、図に YBa2Cu3Oy(超伝導材料)と PrBa2Cu3Oy(非超伝導材料)の積層構造の界面からなる新しい2次元 APC の断面 TEM および EDX 写真を図4に示す。この膜の特徴は、膜のc 軸が基板面に平行なa 軸配向をしている点であり、この構造が新しい2次元 APC 構造の基礎となっている。なお、この試料の超伝導特性に関しては現在検討中であり、特異な2次元的性質が現れている。

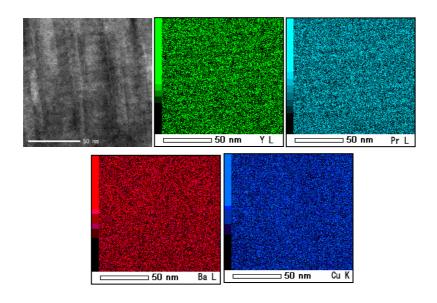


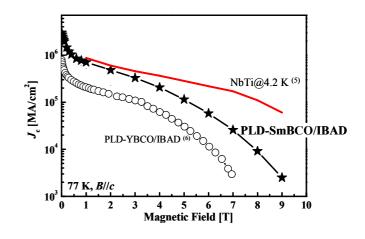
図 4 新規手法による高温超伝導薄膜中の 2 次元 APC 構造。 $YBa_2Cu_3O_y$ (超伝導材料)と $PrBa_2Cu_3O_y$ (非超伝導材料)の積層構造からなる

(3)APC 技術の線材応用への基礎検討

エネルギー応用を目指した 77K 使用の高温超伝導薄膜や超伝導線材の研究は、これまで検討してきた磁場中高特性とともに、高温超伝導体の長尺化や厚膜化などの検討が必要である。特に長尺化の研究開発には、単結晶基板上の薄膜作製では不十分で、長尺化可能な金属基板(テープ状)状の超伝導膜作製技術の構築が必要である。本年度は、金属基板(テープ状)状の超伝導膜作製技術の構築が必要である。本年度は、金属基板(テープ状)状の超伝導膜作製技術の構築や超伝導厚膜を検討した。また将来の展開を見据え、低コストプロセスである塗布法による高温超伝導薄膜形成についても検討した。

①金属基板上 3D-APC 導入線材

PLD-Sm123 薄膜を、PLD法(ArFエキシマレーザ: λ =193 nm)を用いて、CeO $_2$ / YSZ/金属基板上に作製した。金属基板上のSm123 薄膜は、XRD 測定結果より基板上に 2 軸配向していることが確認された。図 5 に金属基板上のSmBCO 薄膜の J_c -B 特性を示す。比較のために 4.2 K における NbTi 及び 75.5 K における金属基板上の PLD-Y123 薄



膜の特性も示す。Sm123 薄膜は、自己磁 場 J_c は、3 MA/cm^2 と高い値を示し、B=5 T

図 5 金属基板上 PLD-Sm123 膜の J_c の磁場中特性

においても 0.1 MA/cm^2 (B//c, 77 K) と PLD-Y123 薄膜に比べ、高い J_c を示すことも確認された。

②塗布法による高温超伝導薄膜作製

ここでは、超伝導線材において、量産化に適した APC 導入低コストの超伝導薄膜プロセスの 開発を目的として、有機金属塗布法 (MOD 法) および BaF_2 法 (F を含む非晶質前駆体薄膜を ex-situ で熱処理する方法) について検討した。その結果、 $GdBa_2Cu_3O_7(Gd123)$ 薄膜において $2MA/cm^2$ の J_c を持つ薄膜作製に成功した。図 6 に得られたエピタキシャル薄膜の断面 TEM 写真 を示す。今後はこれらの薄膜をベースとして、APC の導入を検討する予定である。

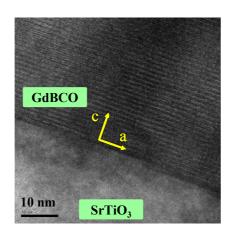


図 6 MOD-Gd123 薄膜断面 TEM 像

3. 研究実施体制

- (1)APC デザイングループ
 - ①研究者名

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

概要:磁東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、非超伝導-超伝導界面および微細な非超伝導ナノ粒子等を検討する。

- (2)APC 作製プロセスグループ
 - ①研究者名

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,ナノ加工による非超伝導-超伝導界面 APC 導入プロセス

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) 1次元的な転位、(ii)2次元的な結晶粒界や非超伝導-超伝導界面、そして(iii)3次元的な微細な非超伝導相やナノ粒子を高温超伝導薄膜中に導入する。

- (3) APC 構造・特性評価グループ
 - ①研究者名

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

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、また磁気光学による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プ量の違い による系の磁束ピニングの変化を磁場下での輸送現象および SQUID による磁化測 定からも調べていく。また外部研究機関との共同研究によってナノ構造評価や超伝 導特性評価を進めていく。

- (4) APC 応用技術グループ
 - ①研究者名

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,マイクロ波デバイス等への APC 技術の適用検討概要:2軸配向金属基板上(IBAD 法や RABiTS 法で作製した基板)に、これまでに開発してきた APC 技術を適用して高温超伝導薄膜を形成し、高臨界電流を得るプロセスを検討する。またマイクロ波デバイス等に関してもこれまで開発してきた APC 技術の適用

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Shigeru Horii, Yusuke Ichino, Toshiki Ozaki, Kaname Matsumoto, Yutaka Yoshida, Masashi Mukaida, Ataru Ichinose, Jun-ichi Shimoyama, Koji Kishio, "c-axis Correlated Vortex Pinning Center Induced by Dilute Co-doping in Pulsed-Lase-deposition-ErBa₂Cu₃O_y films", Jpn. J. Appl. Phys., **45**, pp.L617-L620, 2006
- Masashi Miura, Yutaka Yoshida, Yusuke Ichino, Yoshiaki Takai, Kaname Matsumoto, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, Masashi Mukaida, "Enhancement of flux-pinning in epitaxial Sm_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_y films by introduction of low-T_c nanoparticles", Jpn. J. Appl. Phys., 45, L11-L13, 2006
- Masakazu Haruta, Takanori Fujiyoshi, Tetsuro Sueyoshi, Kimitaka Desaki, Masashi Mukaida, Kaname Matsumoto, Yutaka Yoshida, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, "Flux Pinning Properties of ErBa₂Cu₃O_y thin films with BaZO₃ nanorods", Supercond. Sci. Technol., 19, pp. 803–807, 2006
- M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, "Dislocation density and critical current density in Sm_{1+x}B_{2-x}Cu₃O_y films prepared by various fabrication processes.", Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp. L701-L704, 2006
- T. Horide, K. Matsumoto, H. Adachi, D. Takahara, K. Osamura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii, "Evaluation of Metallic Nanoparticles in REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE=Y, Gd) Thin Films by Small Angle X-Ray Scattering", Physica C 445-448, pp. 652-655, 2006
- P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, O. Miura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii, "Critical current enhancement in PLD YBa₂Cu₃O_{7-x} films using artificial pinning centers", Physica C **445-448**, pp. 648-651, 2006
- Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, M Mukaida, S. Horii, "Controlled nanoparticulate flux pinning structures in RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y films", Physica C, 445-448, pp. 637-642, 2006
- Y. Ichino, T. Ozaki, Masashi Miura, Yutaka Yoshida, Yoshiki Takai, Kaname Matsumoto, Masashi Mukaida, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, "Comparative study of carrier concentration and reciprocal space mapping in SmBa₂Cu₃O_y thin films with high critical current density", Physica C 445–448, pp. 689–693, 2006
- S. Horii, Y. Ichino, Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, J. Shimoyama, K. Kishio, "Dilute Co-doping effects on critical current properties in PLD-ErBa₂Cu₃O_y films", Physica C 445-448, pp. 837-840, 2006
- M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, S. Horii, "ADDITION OF LOW-*T_c*-NANOPARTICLES DISPERSIONS TO ENHANCE FLUX

- PINNING OF Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_v FILMS", Physica C **445–448**, pp. 845–848, 2006
- R. Kita, T. Naito, A. Shiraishi, K. Oidaira, T. Nakamura, O. Miura, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii and A. Ichinose, "Effect of Ta₂O₅ addition on the superconducting properties of REBa₂Cu₃O_v", Physica C 445-448, pp. 391-394, 2006
- K. Yokoyama, R. Kita, A. Ichinose, O. Miura, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, "SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF REBa₂Cu₃O_y (RE=Y and Gd) FILMS PREPARED BY THE BaF₂ PROCESS", Physica C **445-448**, pp. 587-589, 2006
- M. Mukaida, A. Saito, R. Kita, K. Matsumoto, A. Ichinose, Y. Yoshida, S. Horii, K. Yamada and N. Mori, "Surface resistance of RE123 films with artificial pinning centers", Physica C: 445-448, pp. 828-832, 2006
- C. K. Yamada, A. Ichinose, Y. Shingai, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, S. Toh, K. Kaneko, N. Mori, M. Mukaida, "TEM observation of ErBa₂Cu₃O_{7-δ} films with BaZrO₃ artificial pinning centers", Physica C 445-448, pp. 660-664, 2006
- Y. Shingai , T. Abe, M. Mukaida , R. Kita , Y. Yoshida , A. Ichinose , S. Horii , K. Matsumoto ,
 A. Saitob, K. Yamada , N. Mori, "Improvement of superconducting properties by BaTiO₃ doping into ErBa₂Cu₃O_{7-δ} films", Physica C 445-448, pp. 841-844, 2006
- M. Miura, M. Mukaida, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, R. Kita, A. Saito, K. Kaneko, K. Yamada, N. Mori, "Effects of BaZrO₃ dispersion into EuBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting thin films", Physica C 445-448, pp. 845-848, 2006
- T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, "Combined effect of a single grain boundary and artificial pinning centers on the critical current density in a YBa₂Cu₃O_{7-d} thin film", Appl. Phys. Lett., 89, pp.172505- 172507, 2006
- 山田 穣,松本 要,"磁界下での臨界電流向上ーナノ組織によるマクロな特性改善",電気学会誌,126,pp. 280, 2006
- S. Horii, Y. Ichino, Y. Yoshida, M.Mukaida, K. Matsumoto, T. Horide, R. Kita, A. Ichinose, J. Shimoyama, K. Kishio, "Impurity-doping effects on critical current properties in ErBa₂Cu₃O_y films", Published by CD-ROM 2006, Proceedings of the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology,
- 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 信行,"BaZrO₃ 導入 ErBa₂Cu₃O_{7-□}膜の磁場中超伝導特性",低温工学,41,pp.123-130,2006
- Kazuhiro YAMADA, Ataru ICHINOSE, Yoshitsugu TOMOKIYO, Yuki SHINGAI, Kaname MATSUMOTO, Yutaka YOSHIDA, Shigeru HORII, Ryusuke KITA, Shoichi TOH, Kenji KANEKO, Nobuyuki MORI, and Masashi MUKAIDA, "Moiré Fringe Analysis of BaZrO₃ Nanorods in ErBa₂Cu₃O_{7-δ} Films", Jpn. J. Appl. Phys., 46, pp. 708-711, 2007
- 三浦正志, 吉田 隆, 一野 祐亮, 高井吉明, 松本 要, 一瀬 中, 堀井 滋, 向田 昌志,

- "LTGを用いて作製した Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_v薄膜の配向性と成長様式", 低温工学, 42, pp., 2007
- T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Magnetic-field-induced crossover from flux-flow to Josephso-junction behavior in a highly transparent weak link", Phys. Rev. B, 75, pp. 020504-020507, 2007.
- T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Matching field effect of the vortices in GdBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film with gold nanorods", Supercond. Sci. Technol., 20, pp. 303-306, 2007
- P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Enhanced high-field performance in PLD films fabricated by ablation of YSZ-added YBa₂Cu₃O_{7-x} target", Supercond. Sci. Technol., **20**, pp. 244-250, 2007

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 1件(CREST 研究期間累積件数: 7件)