

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2015

課題番号：23226014

研究課題名(和文)量子化磁束のダイナミクス制御と物質科学への展開

研究課題名(英文)Control of Dynamics of Quantized Vortices and Progress in Materials Science

研究代表者

松本 要 (MATSUMOTO, Kaname)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10324659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 159,600,000円

研究成果の概要(和文)：TDGL方程式に基づく臨界電流密度 $J_c$ のシミュレーションや独自のピン止めモデリングによって人工ピンの最適設計を行った。ナノ複合・ヘテロエピ薄膜作製が容易なPLD法を用いて基板上にREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>超伝導薄膜を形成した。ピン止め点となる自己組織化ナノロッドやナノドットのサイズや空間分布を制御するために、混合ターゲット法やSurface-modifiedターゲット法、LTG法等を用いた。その結果、巨視的ピン止め力として32 GN/m<sup>3</sup>(77K)、1800 GN/m<sup>3</sup>(4.2K)を得た。これは世界記録となる値である。また、ゼロ磁場 $J_c$ は理論値の30%程度と極めて高い値になることも示した。

研究成果の概要(英文)：Based on TDGL simulations of critical current density  $J_c$  and unique flux-pinning modeling, optimum artificial pinning centers (APCs) of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (REBCO) superconducting films have been extensively studied. REBCO films were deposited on single crystal substrates or IBAD-MgO substrates by using PLD method which is available for making nanocomposite films. Several deposition techniques such as mixed target, low temperature growth and so on were used for controlling size and spatial distribution of APCs. Very high global pinning force density of 32 GN/m<sup>3</sup> at 77 K and 1800 GN/m<sup>3</sup> at 4.2 K were successfully attained, and simultaneously zero-field  $J_c$  might reach 30% of theoretical limit.

研究分野：超伝導工学

キーワード：薄膜 ナノ組織制御 超伝導 磁束ピン止め シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

超伝導体は臨界温度  $T_c$  以下でゼロ抵抗状態になるが、ゼロ抵抗のまま流せる上限の臨界電流密度  $J_c$  は量子化磁束のダイナミクス制御によって決まる。量子化磁束とは量子化された渦糸のことで、Abrikosov によって 1957 年に Ginzburg-Landau (GL) 理論に基づいて予言され<sup>[1]</sup> その後確認された。量子化磁束は、その中心に半径  $\xi$  (コヒーレンス長)の常伝導コアを有し、その周囲に半径  $\lambda$  (磁場侵入長)の磁場の衣を着ており、ここに磁束量子  $\Phi_0 (= 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb})$  が閉じ込められている。典型的な渦糸サイズは  $\xi =$  数 nm,  $\lambda =$  数 100nm であり、磁場印加によって格子を組んで超伝導体中に侵入する。このときゼロ抵抗状態を維持できる磁場の上限値は上部臨界磁場  $B_{c2}$  と呼ばれる。しかし  $B_{c2}$  以下においても、超伝導体に電流密度  $J$  を与えると、個々の磁束にはローレンツ力  $J\Phi_0$  が働き、この力によって磁束が運動すると電圧が発生しゼロ抵抗状態が壊れてしまう(図 1)。そのため、大きなローレンツ力に拮抗してゼロ抵抗を維持するためには、量子化磁束を強力でピン止め(磁束ピン止め)することが重要となる。この分野の研究は、以下に示すような経緯をたどって発展してきた。

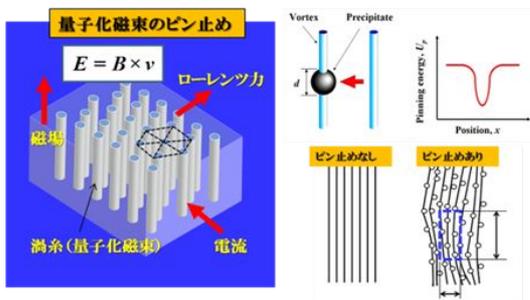


図1 磁束ピン止めの概念図。量子化磁束(渦糸)は磁束量子  $\Phi_0$  を持っており、電流  $J$  を与えると個々の磁束にはローレンツ力  $J\Phi_0$  が働き、この力によって磁束が運動すると電圧が発生しゼロ抵抗状態が壊れる。ゼロ抵抗を維持するためには磁束をピン止めすることが必要になる。

**第一期:** 一般に、量子化磁束は超伝導体中の不均質部分(点欠陥や転位などの格子欠陥や析出物など)でピン止めされる。このとき量子化磁束間の弾性エネルギーとピン止めエネルギーの両方が競合するが、後者を摂動としてとらえ、エネルギー極小の量子化磁束配置を最初に示したモデルが Larkin らによる集団ピン止めモデル(1979年)であった<sup>[2]</sup>。

**第二期:** その後、高温超伝導体が発見され(1986年)、その結晶異方性、小さいピン止めエネルギーおよび大きな熱ゆらぎの効果に起因する特異な量子化磁束集団のダイナミクスが明らかになり、現象解明のために膨大な研究が行われた。その結果  $B_{c2}$  より下側の高温・磁場領域では液体状に融解していた磁束格子が、酸素空孔や双晶等のピン止め作用によって、ガラス温度以下で凍結する磁束ガラス相やボーズガラス相が次々と発見された。特異な振舞いを示す高温超伝導体中の磁束集団はボルテックス・マターとも呼ばれ、熱ゆらぎと集団ピン止め効果をこ

の領域に拡張して、多様性に富んだ新しい磁束物理分野が開拓された。この分野の発展は Blatter の膨大なレビュー<sup>[3]</sup> にまとめられている(1994年)。

**第三期:** Blatter 以降、磁束物理や磁束ピン止めの研究は停滞ぎみとなった。量子化磁束のダイナミクス制御は技術的に難しく、また新しい発見がなくなり研究者たちもこの分野から離れていったためである。しかし最近になって全く新しい展開が始まった。それは、ナノテクノロジー等の物質科学分野の進展とあいまって、ヘテロエピ高温超伝導薄膜中に、より強固なピン止めを結晶成長時に導入する全く新しい技術が進展してきたからである。現在ではナノ薄膜技術を用いて積層化、自己組織化、基板表面修飾などによるピン止め導入の多彩な手法が開発されてきた。量子化磁束のダイナミクスを自在に操る可能性が開けてきており、応用への展開も急速に進んでいる。この間の経緯はレビューにまとめた<sup>[4]</sup>。

2. 研究の目的

超伝導はゼロ抵抗を示す巨視的量子現象であり、その秩序相は熱力学的に定義できる先の臨界温度  $T_c$  と上部臨界磁場  $B_{c2}$  で囲まれた領域内にある。加えてゼロ抵抗の通電電流密度にも熱力学的上限があり、これは GL 理論によって定義される対破壊電流密度  $J_0$  である。実験的に観測される値は、先の  $J_c$  がこれに代わるものである。しかしながら、現状では実用の超伝導線材においても  $J_c/J_0$  の比率は最大でわずか 1~10% 程度でしかない。このように  $J_c$  が  $J_0$  に比べて極めて低い理由は、量子化磁束のピン止めの大小によって  $J_c$  が決定されるからにほかならない。そこで本研究では、現在進展しつつあるナノ複合・ヘテロエピ薄膜の手法を用いて、実測  $J_c$  値を  $J_0$  の 30~50% まで飛躍的に向上させるための道筋を明らかにすることを最大の目的とし、磁束物理と磁束ピン止め分野に新たな展開を生み出すことを目指した。また、最終的には、そこで得られた高度な知見を他の機能性薄膜分野へと波及させていくことも念頭においた。そのための取り組みとして、まず最高のピン止め性能を引き出すために REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 高温超伝導体 (REBCO, RE=希土類) を用いた薄膜を対象に、

- ナノ複合・ヘテロエピ薄膜を用いた最適人工ピン構造の設計
  - 原子・分子レベルからの自在なナノ複合・ヘテロエピ薄膜作製技術
  - ナノ複合・ヘテロエピ薄膜のマイクロ構造および物性キャラクタリゼーション
- 等の研究を実施した。

3. 研究の方法

本研究では上記 ~ を研究課題とし、協同して研究を遂行した。

最適人工ピン構造の研究においては、時間依存ギンツブルグ・ランダウ (Time Dependent Ginzburg-Landau: TDGL) 方程式に基づく数値

シミュレーションや、ピン止め機構の新しいモデリングによって人工ピンの最適設計を行った。また、超伝導体/ピン止め物質界面における歪みや結晶欠陥を調べるため、密度汎関数法による第一原理計算や分子動力学計算による局所構造解析を行った。ナノ複合・ヘテロエピ薄膜作製・ナノ構造制御が容易なパルスレーザ蒸着 (PLD) 法を中心に、単結晶基板や線材用 IBAD 金属基板上に超伝導薄膜形成を行った。この際、成膜法に工夫することでピン止め点となる様々なナノ構造を導入した。混合ターゲット法、Surface-Modified ターゲット法、VLS 法、LTG 法、基板表面デコレーション法、スピノダル分解法、およびナノリソグラフィによって自在なナノ複合・ヘテロエピ薄膜の作製技術の開発を進めた。最適人工ピン構造の設計に基づいて作製された超伝導薄膜試料に関して、X 線回折、電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡による結晶構造、ミクロ組織および超伝導秩序パラメータの局所変化を調べた。また、物理特性測定装置 (PPMS) や磁化測定、28 T 発生の高磁場ハイブリッドマグネット等を用いて、ミクロ構造・物性の両面からも分析を進めた。

#### 4. 研究成果

ナノ複合・ヘテロエピ薄膜を用いた最適人工ピン構造の設計

REBCO 薄膜への人工的な量子化磁束のピン止め点 (人工ピン) 導入による臨界電流密度  $J_c$  の最適化を進めてきた。2 次元 TDGL シミュレーションによればコヒーレンス長と同等サイズの常伝導ランダムピンを 20% 程度導入することで、対破壊電流  $J_0$  の 20% 程度まで臨界電流値  $J_c$  を増大させることが可能なが示された。さらに、異方的なピン止めを導入すれば、 $J_c$  は  $J_0$  の 30% 程度に上昇することも明らかになった。絶縁体ピンの場合にはピン止め力がより増大することも示唆された。さらに 3 次元 TDGL シミュレーションを用いることで、1 次元ナノロッド人工ピンや 3 次元ナノドット人工ピンから量子化磁束のピン止めがはずれるデピンニング過程が可視化できるようになり、磁束ピン止め機構の理解が進んだ (図 2)。また、ナノロッド人工ピンにおける不可逆磁場  $B_{irr}$  特性や異方的  $J_c$  に関してボーズグラス理論に基づくモデリングを行った。その結果によれば、ナノロッド

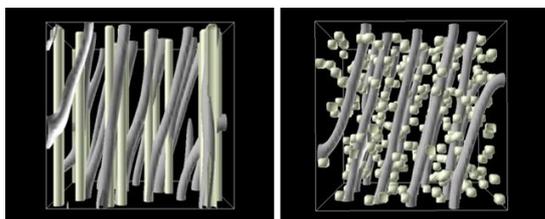


図2 3次元時間依存ギンツブルグ・ランダウ方程式とマックスウェル方程式に基づいた量子化磁束のピン止め状態シミュレーションの例。(左) ナノロッド人工ピン。(右) ナノドット人工ピン。電流を大きくすることでローレンツ力が増大し、磁束のピン止めがはずれるデピンニング過程が観測できる。

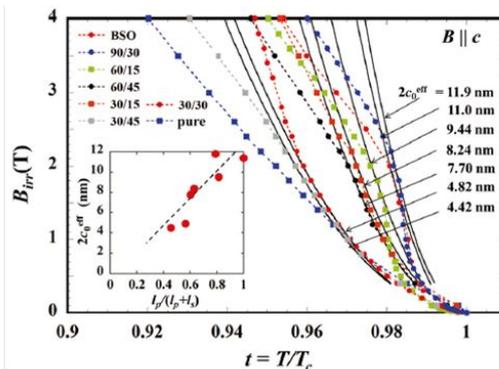


図3 YBCO薄膜中に導入したナノロッド人工ピンを適度に切断してセグメント化した場合の不可逆磁場  $B_{irr}$  の変化。セグメント長と間隔を広げることで  $B_{irr}$  は低温側にシフトする。その振る舞いは本研究で開発したボーズグラス理論に基づく調和振動子モデルによって説明できる。

ドを適度に切断すると不可逆磁場が低温側にシフトすることを調和振動子モデルと実験において確認できた (図 3) [雑誌論文]。さらに、ナノロッドと酸素欠損のようなランダムピン含む REBCO 薄膜の低温磁場中ピン止め特性に関して、各々のピン止め効果の root mean square を取るモデル [雑誌論文] を用いて、実験結果をうまく説明できることを見出した (図 4)。これよりランダムピンの重要性が示唆された。

原子・分子レベルからの自在なナノ複合・ヘテロエピ薄膜作製技術

REBCO 薄膜中に任意の体積分率と空間分布を持った人工ピンを導入する技術を開発した。SmBCO 薄膜に 1 次元の BaHfO<sub>3</sub> (BHO) 人工ピンを導入することで 77 K において世界記録となる 15.6 T の不可逆磁場を得た。

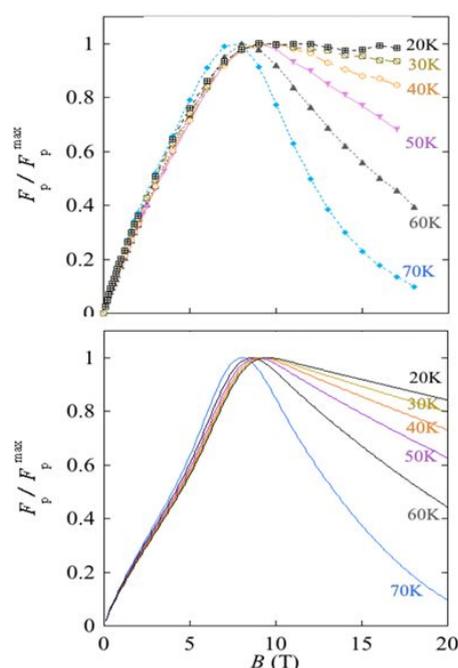


図4 ナノロッドを導入したSmBCO薄膜における巨視的ピン止め力の温度依存性。上段が実験結果、下段がモデリングによる結果。両者の振る舞いはよく一致している。この解析では、ピン止め力はナノロッドピン成分と酸素欠損等のランダムピン成分の root mean square によってモデリングされている。

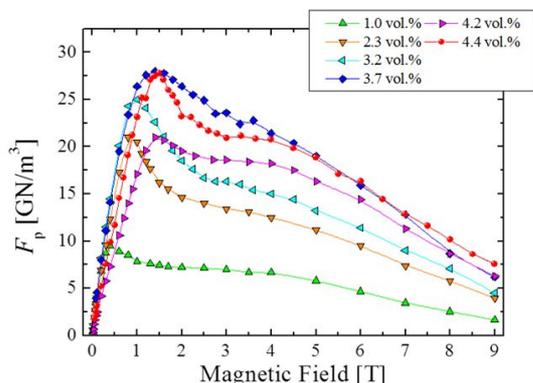


図5 REBCO薄膜中に異なる体積率のBaHfO<sub>3</sub>ナノロッドを導入した時の巨視的ピン止め力の磁場依存性(B//c, 77 K). 体積率を増やすにつれてピン止め力は増大し, 3.7 vol.%の時に最大値28.0 GN/m<sup>3</sup>を得た. この時のマッチング磁場は約1.5 T.

SmBCOとBHOナノロッドピンとの相性はよく, ナノロッドが薄膜面に対して垂直に十分に成長した場合大きなピン止め力を得ることが確認できた. これは量子化磁束とピン止め点との鎖交体積が大きくなることに起因する. 図5に示すように, 巨視的ピン止め力はBHOの体積率に従って増大し, 3.7 vol.%の時に世界トップクラスとなる最大値 28 GN/m<sup>3</sup> (B//c, 77 K)を達成した[雑誌論文]. さらに最近では最適化を進めたところ, 世界記録となる 32 GN/m<sup>3</sup> (B//c, 77 K)を実現し, 実用化に向けて大変有望な結果を得ている.

さらに, これまで開発してきた1次元, 2次元, 3次元の人工ピンを独立して利用するだけでなく, 1+3次元や1+2次元などのように, それぞれの特徴を組みわせることでピン止め特性を向上させることも実施した. 1次元人工ピンにランダムな3次元人工ピンを導入すると, 高磁場中において顕著に臨界電流  $J_c$  が上昇することが明らかになった. 図6に1次元ナノロッド人工ピンや, 3次元ナノドットとのハイブリッド構造, およびセグメント化されたナノロッド人工ピンの断面TEM写真を示す. ナノロッドと超伝導との界面においてはファセット面が現れることも確認された. これは原子レベル分解能のTEM

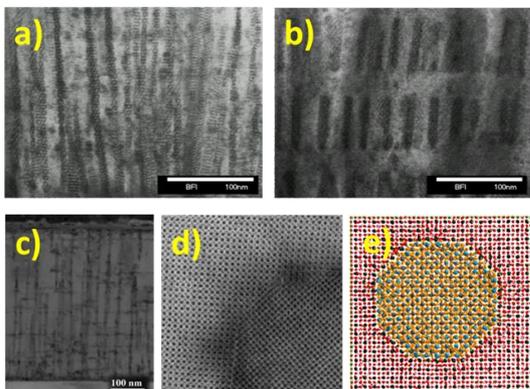


図6 REBCO薄膜中に導入した人工ピンの例. a) 1次元ナノロッドピンと3次元ナノドットピンを導入したハイブリッド型人工ピン構造. b) 多層膜手法によって形成したセグメント型ナノロッド人工ピン. c) 1次元ナノロッドの断面TEM d) 1次元ナノロッドのプランビューTEM. ファセットと面と歪場の広がりが見られている. e) 1次元ナノロッドと母相との関係を示した分子動力学法によるシミュレーション結果.

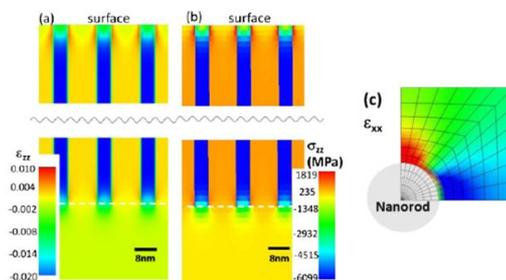


図7 REBCO薄膜中のナノロッド周辺の歪分布の計算結果. ナノスケールの人工ピン構造に有限要素法を適用して歪分布を調べたもの. 詳細なX線回折結果との比較から, ナノロッドによる歪分布は有限要素法による結果とよく一致することが明らかになった.

によって確かめられた. さらに分子動力学計算によって界面エネルギーが低いファセット面が現れることも示された. また, 有限要素法をナノスケールの人工ピン微細組織に適用し, ナノロッド周囲の歪分布を解析した. X線回折結果との詳細な比較を行った所, 歪分布は有限要素法によって十分な精度で予測できることが分かった(図7) [雑誌論文].

#### ナノ複合・ヘテロエピ薄膜のマイクロ構造および物性キャラクターゼーション

人工ピンを導入した REBCO 薄膜に対し, 低温磁場中での  $J_c$  特性の評価及び, 磁化による低温強磁場臨界電流密度特性評価を実施した. 低温下においては  $\xi$  や  $\lambda$  が小さくなるため, ピン止め点のサイズも小さくする必要がある. 本研究において取り組んできた独自手法である LTG (low temperature growth) 法によってナノロッド直径のサイズ制御に成功した. 図8にその例を示す. 同一体積率でありながらナノロッド直

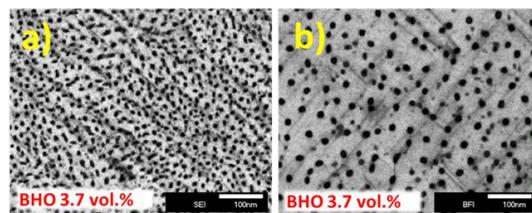


図8 REBCO薄膜中に同一体積率で導入した1次元ナノロッド人工ピンのプランビューTEM写真. a) はLTG (low temperature growth) 法によるナノロッド, b) は通常のPLD法によって導入したナノロッド. 同一体積率であるが, ナノロッドの直径とナノロッド間間隔に大きな違いがある.

径が小さくなり, 密度が増大しているのがわかる. この試料のマッチング磁場は 5.8 T と従来値 1.5 T の 4 倍程度に増大した. 特に低温の  $J_c$  特性の増大は顕著であった. 図8に 4.2 K における現在の最高レベルの性能を有するヒューストン大の薄膜データとの比較を示す. LTG 法の結果はほぼ同等の性能を示し, ヒューストン大データの 4.2 K における巨視的ピン止め力が 1700 GN/m<sup>3</sup> であるのに対し, 1600 GN/m<sup>3</sup> であった[雑誌論文]. LTG 法による  $J_c$  の低磁場依存性をピン止め理論に基づいて  $J_c \propto B^{-\alpha}$  で近似したところ, 40 K において  $\alpha=0.39$ , 4.2 K において  $\alpha=0.45$  となった. 低温・ゼロ磁場での  $J_c$  測定は現時点では困難なため, 上式より  $B=0.3$  T における  $J_c$  を見積もったところ, それぞれ 34 MA/cm<sup>2</sup>, および 83

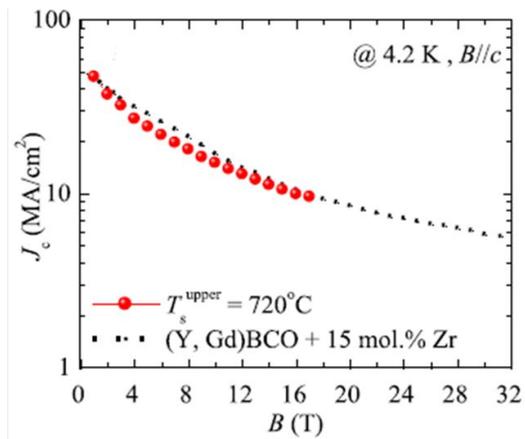


図9 LTG法によって実用線材用に開発されたIBAD (ion-beam assisted deposition) 基板上に形成されたSmBCO薄膜の4.2 K,  $B//c$  における $J_c$ - $B$ 特性(赤丸). 点線は現在世界最高レベルの特性を持つヒューズトン大学の(Y,Gd)BCO薄膜のデータ. LTG法試料はヒューズトン大学のデータにほぼ匹敵する性能を有している.

MA/cm<sup>2</sup>となった. これは各温度における対破壊電流密度 $J_0$ の27%以上に対応している. これより, ナノロッドを制御しREBCOマトリックスの特性劣化を最小限に抑えることで, $J_c$ の熱力学的上限の30%を越える特性が得られる見通しを得ることができた. 加えて, 最適化を進めたところ, LTG法試料の4.2 Kでの巨視的ピン止め力は1800 GN/m<sup>3</sup>まで上昇し, 現在の世界記録を更新することができた.

<引用文献>

- [1] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys.-JETP*, **5**, 1174 (1957).
- [2] A. I. Larkin *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **34**, 409 (1979)
- [3] G. Blatter *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
- [4] K. Matsumoto and P. Mele, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 014001 (2010).

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計63件)

- S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Q. Xu, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji, Improvement in  $J_c$  performance below liquid nitrogen temperature for SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconducting films with BaHfO<sub>3</sub> nano-rods controlled by low-temperature growth, *APL Mater.*, 査読有, **4**, 016102 (2016), DOI: 10.1063/1.4939182.
- K. Matsumoto, I. Tanaka, T. Horide, P. Mele, Y. Yoshida, S. Awaji, Irreversibility fields and critical current densities in strongly pinned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with BaSnO<sub>3</sub> nanorods: The influence of segmented BaSnO<sub>3</sub> nanorods, *J. Appl. Phys.*, 査読有, **116**, 163903 (2014), DOI: 10.1063/1.4898763.
- A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji, The influence of the geometric characteristics of nanorods on the flux pinning in high-performance BaMO<sub>3</sub>-doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films (M=Hf, Sn), *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有, **27**, 065001 (2014), DOI:10.1088/0953-2048/27/6/065001.
- T. Horide, T. Kitamura, A. Ichinose, K. Matsumoto, Elastic strain evolution in nanocomposite structure of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>+BaZrO<sub>3</sub> superconducting films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **53**, 083101 (2014), <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.083101>.
- S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, H. Kai, M.

Mukaida, S. Okayasu, Flux pinning properties of correlated pinning at low temperatures in ErBCO films with inclined columnar defects, *J. Appl. Phys.*, 査読有, **111**, 013914 (2012), DOI: 10.1063/1.3675181.

(学会発表) (計148件)

(Invited) K. Matsumoto, Irreversibility Fields and Critical Current Densities in Strongly Pinned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Films with APCs, *ASC 2014*, August 10-15, 2014, Charlotte Convention Center, Charlotte, NC, USA.

(Plenary) K. Matsumoto, Flux Pinning Engineering for Applications of High-T<sub>c</sub> Superconductors, *CEC-ICMC 2013*, June 17-21, 2013, Anchorage, Alaska, USA

(Invited) K. Matsumoto *et al.*, A Novel Vortex Pinning Architecture Combined with Length-Controlled Artificial Defects for Enhancing Critical Currents in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Films, *ASC 2012*, October 7-12, 2012, Portland, OR, USA.

(図書) (計0件)

(産業財産権)

○出願状況 (計1件)

名称: 希土類系超伝導線材の特性制御方法

発明者: 淡路 智, その他

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-114191

出願年月日: 2012年5月18日

国内外の別: 国内

{その他}

ホームページ等

<http://w3.matsc.kyutech.ac.jp/energy/research2.html#co01>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 要 (MATSUMOTO, Kaname)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10324659

(2) 研究分担者

吉田 隆 (TOSHIDA, Yutaka)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20314049

淡路 智 (AWAJI, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 10222770

西崎 照和 (NISHIZAKI, Terukazu)

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号: 90261510

メレ パオロ (MELE, Paolo)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70608504

堀出 朋哉 (HORIDE, Tomoya)

九州工業大学・工学研究院・助教

研究者番号: 70638858