

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560801

研究課題名(和文)物質本来の強い超伝導を発現させる新奇プロセスの構築

研究課題名(英文) Novel processes for re-gaining intrinsic strong superconductivity

研究代表者

向田 昌志 (Mukai, Masashi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50302302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：人工ピン材料を超伝導膜に入れ、磁場中超伝導特性を向上させた膜の $T_c$ を人工ピンのない膜と同等の $T_c$ まで戻すため、さらに物質本来の「強い超伝導特性」が発現し、対破壊電流密度の25%以上という高い $J_c$ を実現するため、人工ピンの成長機構解明として、微傾斜基板を用い、1次元人工ピンの曲がりを調べた。その結果、ある角度以上で、人工ピンは超伝導膜のステップフロー方向に成長し、超伝導膜の一番弱い $c$ -軸方向の磁場中臨界電流密度を高める効果が無くなることが分かった。また、テープ線材に不可欠なプロセスの低温化、高速化も行った。さらに、鉄系超伝導膜の上部臨界磁場を詳しく調べる研究も行った。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve high performance high temperature superconducting energy grids without energy consumption, origins of superconductive degradation induced by introduction of artificial pinning centers (APC's) which can enhance critical current density in a magnetic field are investigated. The vicinal angle dependence of the substrates on the growing mechanism of APC's was examined by using several kinds of vicinal surface substrates. As a result, the bending of one-dimensional APC's began to grow along the step flow of the crystal growth as the vicinal angle increases. These APC's are not suitable to enhance the pinning force against flow of the  $c$ -axis oriented vortices. During the research period, fabrication process of coated superconductors is examined to decrease firing temperature which induces inter-diffusion of constituent atoms. In addition, I also studied to examine in detail the upper critical magnetic field of the iron-based superconducting film.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：超伝導 人工ピンニングセンタ 微傾斜 成長

## 1 研究開始当初の背景

高温超伝導体はそのような超伝導ケーブルを液体窒素温度もの高い温度でも実現できるため、非常に魅力的な材料である。高い温度でも電力をエネルギー散逸なく輸送できる、このケーブルは地球上の電力を平均化するグローバル超伝導電力ネットワーク構想<sup>1)</sup>を実現するために不可欠である。将来のグローバル超伝導電力ネットワークにおいて有望視されている太陽光発電や風力発電のような再生可能エネルギー発電は地球温暖化の主原因と目される二酸化炭素や熱の発生なく発電できる。太陽光発電の装置は、たとえば、砂漠に置けば、曇ることがほとんどないため、有効に発電できる。また、風力発電は風の強い岬や高い山の上等、場所が限られており、電気を大量消費したい大都市圏ではない。さらに、一カ所でのみ発電を行っていたのでは、曇りの日、風のない日もあり、質の悪い電気となる。しかし、時間的平均をとるのではなく、場所的平均をとれるグローバル超伝導電力ネットワークならば、質の高い電気を供給できる。すなわち、地球上には晴れているところもあれば、曇っているところもある。昼間で消費電力量が大きなところもあれば、寝静まっているところもある。これらのいろいろな地域を平均化できるグローバル超伝導電力ネットワークこそ、将来の地球に不可欠である。

このグローバル超伝導電力ネットワークを構築するために不可欠なものが、超伝導ケーブルである。しかしながら、超伝導ケーブル中の磁束量子が通電電流により発生するローレンツ力により移動すると、超伝導ケーブルでありながら、電圧が発生するという問題点が生じる可能性がある。即ち、一番重要なことは、ローレンツ力に打ち勝って、磁束量子を動かないように留めておくことのできる、ピンニングセンターを導入することである。

NbTi や Nb<sub>3</sub>Sn においては、 $\alpha$ -Ti や粒界を人工ピンニングセンターとして導入し、臨界電流密度の向上が達成された。故に高温超伝導体線材においても不純物や粒界などの人工ピンニングセンターの導入により、臨界電流密度が向上する可能性がある。高温超伝導体の 77.3 K、5T 磁場下における臨界電流密度は NbTi の 4.2 K におけるそれよりも低い。このことは、このままでは高温超伝導体を 77.3 K、5 T 磁場下で、NbTi 並に使うことができないことを意味している。高温超伝導体をパワー応用に用いるためには、77.3 K 磁場中で NbTi 並の臨界電流

密度が欲しい。さらに、高温超伝導体は異方的な結晶構造とともに、異方的電流輸送特性を持っている<sup>2,3)</sup>。そのため、coated conductor 用の  $c$ -軸配向 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (YBCO) 膜も異方的電流輸送特性を持っている<sup>4)</sup>。ここで、磁場中の臨界電流密度は、その磁場  $B$  が YBCO 膜の  $c$ -軸方向にあるときに、その磁場が YBCO 膜の  $a/b$ -軸方向にある時に比べて格段に低い<sup>5)</sup>という致命的な特性がある。そのため、向上させなければならない高温超伝導体膜の臨界電流密度 ( $J_C$ ) は、特に磁場  $B$  が YBCO 膜の  $c$ -軸方向に平行な場合の  $J_C$  である。

今日、膜中へのナノパーティクル導入に注目が集まっている<sup>6-10)</sup>。我々はすでに、BaSnO<sub>3</sub> や BaZrO<sub>3</sub> パツファ層、BaSnO<sub>3</sub>-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 、BaZrO<sub>3</sub>-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  多層膜を報告してきた<sup>11-13)</sup>。また、YBCO 膜よりも高い特性が得られる高品質 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  膜<sup>14,15)</sup>にもこれらを適用し BaZrO<sub>3</sub>-ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  膜の作製と評価、BaZrO<sub>3</sub> 分散導入 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  ターゲットによる BaZrO<sub>3</sub> ナノパーティクル入 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  膜を作製し、その表面抵抗の低減<sup>16)</sup>を報告してきた。特に、人工ピンニングセンターとして BaZrO<sub>3</sub> の導入は簡便かつ効果的なため、注目<sup>10,16-19)</sup>を集めている。しかしながら、人工ピンニングセンターを超伝導薄膜に導入することにより、導入部分の超伝導性ばかりが、膜全体の超伝導性が低下するという問題点があった。

## 2 研究の目的

本研究の目的は、「日本が提案する二酸化炭素などの温室効果ガスを、2020年までに1990年比で25%削減する」計画において、最重要課題である無損失電力線実用化のためのブレークスルーを抽出することにある。高磁場中で200Aを超える電流を流せる数ミクロン厚の超電導線が、2025年の先行開業が決まっているリニア中央新幹線やNMR・MRI等に用いられてこそ、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)などの温室効果ガス削減効果が顕著となることから、超伝導電子対の対破壊電流密度からかけ離れて低い現在の臨界電流密度( $J_C$ )の原因を探ること、また、その原因を取り除くことができる、新奇な作製プロセスを探究することを目的とする。

### 3 研究の方法

BaZrO<sub>3</sub> ナノロッドの入った ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 膜は ArF エキシマレーザー (Lambda Physik) 蒸着法で作製された。図 1 にその外観図の写真を示す。成長チャンパーには、酸素ガスとして、atomic radical sources(酸素ラジカル、O<sup>\*</sup>)、オゾン (O<sub>3</sub>) または分子酸素 (O<sub>2</sub>) を用いることができる。ここでは分子酸素を用いた。ここで用いたターゲットは、1.5wt%の BaZrO<sub>3</sub> を ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> に入れたセラミックディスク型ターゲットである。エキシマレーザー光は 45° の角度で MgF<sub>2</sub> の窓を通して、ターゲットに入射している。レーザー光集光用のレンズもレーザーパワーの減衰を抑えるため、MgF<sub>2</sub> よりできている。ターゲット上で集光された焦点の大きさは約 2 mm<sup>2</sup> である。エキシマレーザー本体での出力を 200~300 mJ/pulse に設定すると、レーザー光はチャンパーの入射窓とレンズを通り、ある程度減衰した後、ターゲットに到着する。ターゲットに到着する直前のレーザーエネルギー測定から、ターゲット照射時のレーザーエネルギー密度は 6~9 J/cm<sup>2</sup> と計算された。実験では、パルス周波数は 1 Hz とした。基板には、主に SrTiO<sub>3</sub> (100) を用いた。微傾斜角度は、0°(ジャストカット)、4°と 8°を用いた。基板をインコネル 600 製の基板ホルダーに銀ペーストで接着し、乾燥後、ロードロック室を通して、成長チャンパーへと輸送している。基板はランプヒーターで加熱される。光学放射温度計で温度を測定しながら、熱電対で入力電力を制御している。基板温度として用いている温度は、光学放射温度計の温度である。本実験では、約 750°C の基板温度を用いた。チャンパー内に 200 cc/min の流量で酸素を導入しな



図 1: A photo of the pulsed laser deposition apparatus.

がら、薄膜成長中の酸素温度は 53.3 Pa に制御した。成長終了後、基板は室温まで酸素ガスを同時にチャンパー内に入れながら冷却した。成長後の酸素中熱処理は行っていない。ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 膜においては、酸素中熱処理により、臨界電流密度が向上する<sup>15)</sup>ことが分かっている。しかし、人工ピンニングセンター導入による臨界電流密度向上の有無を調べるため、我々は今回は熱処理を行っていない。より詳しい装置の説明は他<sup>20-23)</sup>で報告している。

### 4 研究成果

#### 4.1 1次元ナノロッドの導入

1次元ナノロッドを導入しても、 $L_C$  が上昇しない原因について、最初に、その微細構造から検討した。図 2 は 1次元ナノロッドの断面方向からの観察像である。基板面から、膜内に 1次元ナノロッドがほぼ垂直に成長していることがわかるが、徐々に曲りが始まり、その曲りは急激になった後で、途切れている。これでは、1次元ナノロッドが的確に磁束量子を補足することが難しい。

我々はこの 1次元磁束量子の曲りが、超電導膜中の結晶粒の成長に絡んでおり、結晶粒が成長する時の、螺旋転位を中心としたステップフロー成長により、結晶粒の外側に吐き出されていると解析してき



図 2: A cross-sectional TEM micrograph of one dimensional nano-rods.

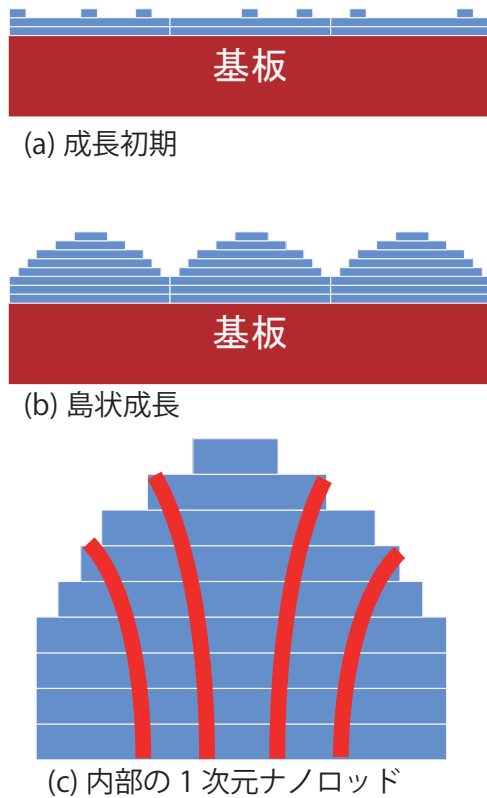


図 3: A growth model of bending nano-rods.

た。なぜなら、我々は、酸化物超伝導薄膜の成長は、stranski-krastanov mode であり、最初は平滑だった薄膜表面が成長するに従い、徐々に島状成長に移ることを報告してきた。即ち、図 3 の (a)-(b) に示すように、島状になる。ここで、内部の 1 次元ナノロッドを考えると、常に、結晶粒の中心から湧き出るステップに流されて、少しずつ外向きの方向に成長する。<sup>24)</sup> これにより、図 2 に示すように、1 次元ナノロッドは結晶粒の中心から外に向かって、徐々に曲がる。この曲りが大きいと、 $c$ -軸方向磁界を持つ、 $L_C$  を大きく下げる磁束量子の運動を阻止することが弱くなる。そのため、この曲りはステップフローの傾斜面にどのように依存するか、調査した。

まず、ジャストカットから  $4^\circ$  傾いた基板上に、1 次元ナノロッド材料を含んだ RE123 ターゲットで薄膜を成長させたものが図 4 である。図 4 で、写真の左側が基板であり、薄膜の膜厚がほぼ 150nm-200nm であることが分かる。この断面写真の基板と薄膜の界面を詳しく見ると、基板に小さな段差が見える。これは微傾斜面に対応している。膜内には、膜と微傾斜面に無関係の角度に、1 次元ナノロッドのない帯が存在する。その帯以外では、1 次元ナノロッド

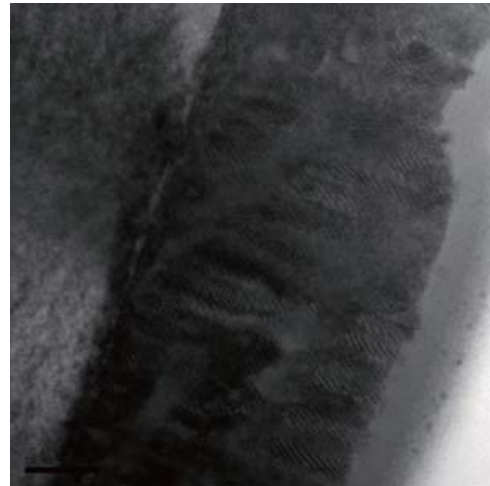


図 4: A cross-sectional TEM micrograph of a film with APC's grown on a  $4^\circ$  declined substrate.

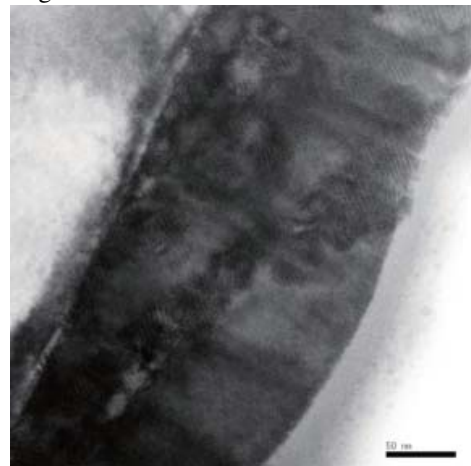


図 5: A cross-sectional TEM micrograph of a film with APC's grown on a  $8^\circ$  declined substrate.

はほぼ、 $c$ -軸に沿って成長しているように見える。1 次元ナノロッドが存在しない帯の領域は、表面では、膜のふくらみに対応している。これは、ステップが成長し、マルチステップになって、1 次元ナノロッドを乗り越えたと考えている。

一方、図 5 に、ジャストカットから  $8^\circ$  傾いた基板上に、1 次元ナノロッド材料を含んだ RE123 ターゲットから成長させた薄膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。こちら、写真の左側が基板であり、薄膜の膜厚がほぼ 150nm-200nm であることが分かる。図 5 に示したこちらの写真では、1 次元ナノロッドが存在しない帯の領域非常に広がっていることがわかる。また、図 4 と同じように、1 次元ナノロッドが存在しない帯の領域は、表面では、膜のふくら

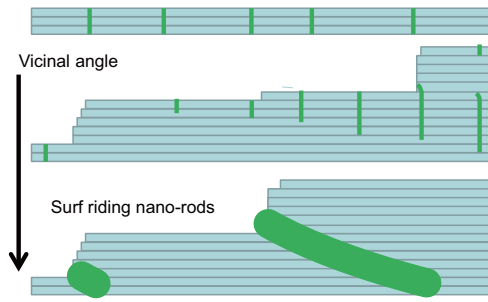


図 6: A possible growth model of step-flow riding (surf riding) nanorods.

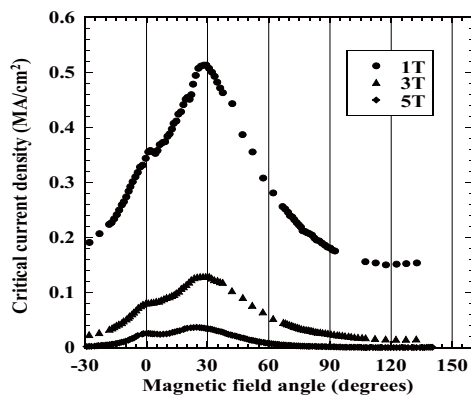


図 7: Magnetic field angle dependence of  $J_C$  of a RE123 film grown on the 8° vicinal substrate.

みに対応している。このことから、ステップがさらに成長し、大きなマルチステップになって、これまで1次元ナノロッドを形成していた材料がすべてステップとテラスの角に集積され、それがステップフローとともに成長していると考えることができる。即ち、図6に示すように、これまで1次元ナノロッドを形成していた材料がすべてステップとテラスの角に集積され、ステップフローに沿ったロッドとなっている。

この膜の  $J_C$  の磁場角度依存性を調べた結果が、図7である。29°付近に非常に強いピークが観測されるが、これは、step-flow riding nano-rodsの角度にほぼ対応したものである。薄膜本来の  $c$ -軸方向は、磁場角度0°に示してある角度で、ほんの少しではあるが、 $c$ -軸相関ピンの兆候が見える。

一方、磁場角度依存性から一番弱いところは、120°付近であることがわかる。この角度は、step-flow riding nano-rodsの角度に垂直である。

このことから、通常の  $c$ -軸配向膜でも、 $c$ -軸方向に磁束量子が入りやすい欠陥が存在するために、 $c$ -

軸方向の  $J_C$  が下がっている可能性がある。

## 5 主な発表論文等

An explanation for bends of 1-dimensional nanorods: Mukaida M, Ichinose Ataru, Mele Paolo, Matsumoto Kaname, Horii Shigeru, Yoshida Yutaka, SUPERCONDUCTIVITY CENTENNIAL CONFERENCE, Vol. 36, p1631-p1636 (2011); DOI: 10.1016/j.phpro.2012.06.320

(計 11 件)

### 5.1 雑誌論文

(計 0 件)

### 5.2 学会発表

Low temperature calcinations for fluorine free metal organic decomposition methods, M. Mukaida and A. Ichinose, SCC-2011, The Huge, Netherlands, 2011.09.22.

(計 8 件)

### 5.3 図書

(計 0 件)

### 5.4 産業財産権

(計 0 件)

#### 5.4.1 出願状況

(計 0 件)

#### 5.4.2 取得状況

(計 0 件)

### 5.5 その他

専用ホームページなし

## 6 研究組織

### 6.1 研究代表者

向田昌志 (50302302)

### 6.2 研究分担者

該当なし

### 6.3 連携研究者

該当なし

## 謝辞

実験装置を壊されながらも、続けていた研究に対し、手助けをしてくださった、電力中央研究所の一瀬中博士、住友電工の永石竜起博士、中西毅博士に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 北澤宏一, 応用物理 **73**, 68 (2004).
- [2] L. F. Schneemeyer, *et al.*, *Nature* **328**, 601 (1987).
- [3] M. Mukaida, *Phys. Rev. B* **50**, 7124 (1994).
- [4] B. Dam, *et al.*, *Nature* **399**, 439 (1999).
- [5] L. Civale, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2121 (2004).
- [6] T. Oka, *et al.*, *Advances in Superconductivity* **4**, 651 (1992).
- [7] T. Sakai, K. Nishio, N. Ogawa, I. Hirabayashi, *Advances in Superconductivity* **3**, 761 (1991).
- [8] Y. Y. Luo, *et al.*, *J. Supercond.* **13**, 575 (2000).
- [9] R. Weinstein, *et al.*, *Physica C* **383**, 214 (2002).
- [10] J. L. Macmanus-Driscoll, *et al.*, *Nature Materials* **3**, 439 (2004).
- [11] M. Mukaida, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2* **38**, L926 (1999).
- [12] M. Mukaida, *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 337 (2004).
- [13] M. Mukaida, S. Makino, K. Chiba, M. Kusunoki, S. Ohshima, *AIP (Proceedings of Physics in Local Lattice Distortions)* p. 512 (2001).
- [14] T. Ohazama, *et al.*, *Physica C* **412-414**, 1301 (2004).
- [15] S. Horii, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. PartII* **43**, L1223 (2004).
- [16] M. Mukaida, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2* **43**, L1623 (2004).
- [17] M. Peurla, *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15**, 3050 (2005).
- [18] M. Mukaida, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2* **44**, L952 (2005).
- [19] Y. Yamada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 132502 (2005).
- [20] 内藤方夫編向田昌志分筆, 超伝導体(下)-材料と応用-レーザー蒸着法(応用物理学会超伝導分科会, 2005).
- [21] M. Mukaida, S. Miyazawa, M. Sasaura, K. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L936 (1990).
- [22] M. Mukaida, S. Miyazawa, M. Sasaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1474 (1991).
- [23] M. Mukaida, S. Miyazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4521 (1993).
- [24] M. Mukaida, *et al.*, *Physics Procedia* **36**, 1631 (2012).