

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

### 研究代表者

松本 要 (九州工業大学大学院工学研究科 教授)

### 主たる共同研究者

吉田 隆 (名古屋大学大学院工学研究科 准教授)

向田 昌志 (九州大学大学院工学研究院 教授)

一瀬 中 ((財)電力中央研究所 上席研究員)

堀井 滋 (東京大学大学院工学系研究科 助教)

喜多 隆介 (静岡大学創造科学技術大学院 教授) (平成 16 年 4 月 ~)

### 3. 研究内容及び成果

本研究は、ナノ組織制御により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等の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人工ピン(APC)を導入し、これ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、エネルギーの高度利用に資することを目的に据え、ナノ組織制御に必要な材料プロセス・材料物理の解明や量子化磁束のピン止め工学の基盤構築を、APCデザイン、APC作製プロセス、APC構造・特性評価、APC応用技術の4グループで推進してきたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

#### APCデザイングループ

強相関電子系における量子化磁束の挙動の理解とともに、これらを効果的にピン止めする最適なAPC物質やAPC構造を検討した。時間依存ギンツブルグ・ランダウ(TDGL)理論やピン止め理論に基づいて1次元(線状)、2次元(面状)、および3次元(粒状)APCと量子化磁束との相互作用を調べ、これらAPCの最適な空間的配置や分布の検討を行った。転位やコラムナール欠陥のような1次元APCと粒界のような2次元APCを比較すると、単一磁束ピン止めから塑性的ピン止めへと移り変わるクロスオーバー磁場が、2次元APCで増大することを見出し、結晶粒径をさらに小さくすることで、クロスオーバー磁場の上昇とともに、磁場中の $J_c$ の増大も起こることを示した。これより、クロスオーバー磁場が大きくなるような構造を実現することが、ピン止め構造の設計において重要なひとつの指針であることを明らかにした。また、電流通電方向に平行な2次元APCが実現できれば、さらに数倍の $J_c$ の増大がえられることを見出し、TDGLシミュレーションにおいてもこのことを確かめた。

#### APC作製プロセスグループ

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE = Y, Sm, Gd, Er等)超伝導薄膜中にAPC構造を導入するための薄膜成長プロセス開発を重要な目標とし、多くの精力を注ぎ、5チームが相互に連携を取りながら、実験・解析を進めてきた。APCとしては1次元~3次元(0次元も含む)の結晶欠陥を検討した。以下に得られた成果について記す。

まず、1次元APCを $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜中に導入するため、基板表面デコレーション法の検討を行った。これは本研究において最初に開発された手法で、従来薄膜に比べて数倍の $J_c$ 向上を実現し、APC作用の最初の原理証明となった。また、1次元APCに関しては、ターゲット表面修飾法や混合ターゲット法によって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の $\text{BaZrO}_3$ ナノロッドの導入に最初に成功しており、さらにその後、 $\text{BaSnO}_3$ ナノロッド等の導入にも成功した。現在では、この手法を用いて、4.2 KにおけるNbTi超伝導線材の磁場中 $J_c$ を大きく凌駕し世界記録を達成した。2次元APCとしては薄膜中の結晶粒界があるが、薄膜の結晶粒径を制御することで $J_c$ を制御できることを明らかにした。また、a軸配向技術と多層膜技術を結合することで、全く新しい2次元APCの実現にも成功した。この手法により通電方向に平行にAPCを導入することが可能となった。一方、3次元APCの導入法として、混合ターゲッ

ト法とともに、新たにターゲット表面修飾法を開発した。3次元APCは、1次元APCや2次元APCのように磁場印加方向に依存したピン止め力の異方性が現れず、いずれの角度においても $J_c$ が増大することを示し、3次元APCは将来の線材応用においては有利となる可能性を示した。また、元素置換の起こりやすいSmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>をSmリッチとし、適切な温度制御を与えることで、薄膜中にナノスケールの濃度ゆらぎが導入されることを見出し、これらを3次元APCとして利用して世界で初めて4.2 KにおけるNbTi 超伝導線材の磁場中 $J_c$ を凌駕する記録を達成した。この成果はAPCの効果を世界に向けて明瞭に示したものである。

#### APC構造・特性評価グループ

APC構造を代表とするナノ組織の微細組織観察技術、および輸送特性の評価技術に関する研究を進めた。まず、収束イオンビーム(FIB)装置を用いて、マイクロサンプリング法により数 $\mu\text{m}$ 四方の比較的大面積の観察視野を有する透過型電子顕微鏡(TEM)用観察試料を作製し、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>膜内の次元性の異なるAPCの微細構造および分布状況等を解析した。さらに、微細組織の観察とともに、電子線回折、走査型TEMによる2次元組成マッピングを行うことにより、微細組織の構造および組成を求め、いかなる物質からなるAPCが膜中に形成されているかを明らかにした。これらの成果は、磁場中の超伝導特性測定結果とともに、APCデザイングループ、APC作製プロセスグループに迅速にフィードバックされ、より有効なAPCの作製に反映された。また、局所的な $J_c$ 分布および磁束の進入の様子を調べるため、磁気光学像(MOI)観察も実施した。さらに、SPring8の放射光による小角散乱測定結果からAPCの形状、大きさ、分布、超伝導膜との界面の状況等の解析結果とTEMによる実際の試料内のナノ組織分布を比較することで、放射光による膜内部の平均的な情報とTEMによる局所的な直接観察法の結果がほぼ一致し、放射光を用いた解析方法の妥当性を示すと同時に、TEM観察が超伝導膜内部の構造を反映していることを示した。この手法の開発により膜中のナノ構造を局所的、マクロ的に見る新手法を提案した。

#### APC応用技術グループ

超伝導線材のような実用材料においては結晶粒界をなくすことは極めて困難であり、必ず粒界の影響が残る。このため異なる(001)チルト粒界角度を持つバイクリスタルSrTiO<sub>3</sub>基板上にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜を形成し、2度から10度までの粒界角度を持つYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜試料を作製し、そのピン止め特性の実験的解析を行った。その結果、2度以上のチルト粒界にはアブリコソフ・ジョセフソンボルテックスが形成され、10度以上では粒界はジョセフソン接合的になり、その特性が支配されることを明らかにした。さらに、磁場中 $J_c$ 特性が高い3次元APCを有するSmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜の金属基板上における有効性を検討するために、CeO<sub>2</sub>/IBAD-YSZ/金属基板上に通常のSmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜を作製し、磁場中超伝導特性の評価を行った。薄膜の自己磁場 $J_c$ は3 MA/cm<sup>2</sup>と高い値を示し、B=5 Tにおいて0.2 MA/cm<sup>2</sup> (B//c, 77 K)を超える高い値を示すことを示した。本測定結果は、APCの線材適用可能性を検討したものであり、当初の予想通りの高い $J_c$ が得られており、APCの高い可能性を実証したものとなった。4.2 KのNbTiの $J_c$ に匹敵する値が、線材の基板となる金属基板上においても確認されたことで、この手法の妥当性を明らかにしたといえる。

### 4. 事後評価結果

#### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究で得られた科学的知見や基礎技術に関する成果は、論文発表136件(和文19、英文117)、招待講演56件(国内20 / 国際36)、口頭(ポスター含)発表355件(国内209 / 国際146)を通じて公開され、国際的に評価の高い学会誌や国際会議で注目された成果を多く含んでいると言える。特許は国内7件、海外2件が出願され、重要な実用化独自技術となる期待の大きいものに絞り込んだ結果であり評価できる。

とりわけ、高温超伝導薄膜技術とAPC技術を用いた手法により、77 Kの液体窒素温度において、4.2 Kの液体ヘリウム温度という極低温のみでしか達成されていない実用的な特性を世界に先駆けて実現したことは特筆すべき成果であるといえる。エネルギーと環境の観点から、電力損失の少ない超伝導送電が注目されるなど、こ

の分野は重要であるが、極低温でしか達成されない特性が、液体窒素という安価な冷媒を用いても実現できることを示したことは世界的にみても大きな功績であり、大いに評価できる。特に最近ではヘリウム資源枯渇の問題なども現れつつあり、超伝導応用に窒素を使用できることは資源代替の観点からも意義が大きい。

また、薄膜中に任意のナノ構造を、次元性に分類して導入する手法はよく考えられて計画されており、APCという新しい概念を生み出した。この概念に基づいた研究手法はより高い観点から特性を制御する基礎的な知見を与えるものであり重要である。また、薄膜プロセスに様々な趣向をこらすことで、実際に1次元から3次元のナノ構造を作りわけて実証しており評価できる。これらのナノ構造形成手法は、他のナノ構造関連分野とも共通性があり、より幅広い視点から、本プロジェクトで得られた研究成果がさらに発展していくことが期待される。

本研究においては、当初の目的にあったように、4.2 KのNbTiの特性を上回る特性を77 Kで実現することは十分に達成できており高く評価できる。また、実際に得られた成果を超伝導線材に適用し、薄膜としてだけでなく線材としても評価することを実施し期待通りの結果を示したことは応用・実用化に繋がる重要な成果である。チームをデザイン・作製・評価・応用というグループに編成したことで、旨く機能した。これは、ひとつのチームとしてシステムチックにマネジメントされた成果であり、リーダーの卓見と情熱が大きなブレークスルーをもたらし、国内外においてAPC技術という新たな潮流を生み出し、超伝導分野全体に対しても大きな波及効果を及ぼすもので高く評価できる。現在でも世界最高の $J_c$ 特性を維持しており、他の追隨を許しておらず、今後の発展も大いに期待できる。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

高温超伝導体は安価な液体窒素中で超伝導現象を実現するものであり、その発展が期待されている。本研究は、大幅な特性向上を実現したことで、77 K応用への道を開いた。77 Kで動作する大電流通電可能な高温超伝導線材が実用化されれば、低コストで超伝導応用機器の利用やこれまで難しかった磁場応用も実現する。エネルギーの高効率利用は地球環境保護に直結して不可欠であり、高温超伝導体はこの問題を解決する大きな可能性を秘めている。本研究の成果の応用展開が今後、大いに期待される。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究はひとつのチームとして、よく役割分担されて大変効率的に研究遂行され、大きな成果を生み出した。チーム内会議などが頻繁に行われ、情報交換・討論を行い、プロジェクト目標の共有化がなされた成果である。若いチームであり、多数の講演奨励賞受賞などとともに、成果は発展的に「平成19年度科学研究費補助金・若手研究(S)」や、「文部科学省・知的クラスター」などに展開されている。これまでのCREST成果をさらに発展させ、超伝導応用分野の一層の基盤強化につながることを期待される。