

〈一般研究課題〉 省エネに向けたナノ技術を用いて作製した  
高温超伝導材料に関する研究  
助成研究者 名古屋大学 吉田 隆



## 省エネに向けたナノ技術を用いて作製した 高温超伝導材料に関する研究

吉田 隆  
(名古屋大学)

### The Study of high- $T_c$ superconducting materials using nano technology for saving energy

Yutaka Yoshida  
(Nagoya university)

#### Abstract

Practical utilization of a high critical current temperature ( $T_c$ ) superconducting materials as a superconducting magnet operating at liquid nitrogen temperature (77 K), however, requires not only an improvement in the critical current density ( $J_c$ ) at self field but also suppression of any decline in the  $J_c$  value in the magnetic field. Recently the development efforts have progressed on high  $T_c$  superconducting wire and superconducting application that operate at liquid nitrogen temperature. We have studied the artificial pinning center (APC) techniques using the controlling the microstructure and the composition ratio in high  $T_c$  superconducting film for high  $J_c$  superconducting properties in high magnetic field.

#### はじめに

超伝導は、エネルギー、医療、輸送という21世紀に地球が抱える多くの課題を解決する環境との融合がはかれる「環境調和型」キーテクノロジーと期待され、物理的及び材料的研究に関する開発とともに、高温超伝導材料を用いた実用化応用研究開発も精力的に行われた。特に高温超伝導線材に関する開発は飛躍的に進展し、Bi系高温超伝導線材( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ;Bi2223)は輸送、送電ケーブル応用の数キロメートル級の実用化線材として用いられるようになってきている。

エネルギーなどの超伝導応用システムにおいて、超伝導の最大の長所である「抵抗ゼロ」、すなわち大電流を流し大きな磁場を作る技術は、NbTi金属系超伝導材料などを用いて液体ヘリウム温

度(4.2K)で実用化されているが、高温超伝導材料では未だ為されていない。高温超伝導材料の臨界温度が液体窒素温度(77K)を超えていることから、真の高温超伝導材料の能力を発揮されるためには、77K作動超伝導マグネットの実現が期待されている。

超伝導技術は再生可能な省エネルギー技術として、エネルギー供給技術としての高効率送電・高性能貯蔵として期待されてきている。一方、長期的な視野でエネルギー創製技術として期待される核融合技術などの基盤として、実用化が見えてきた磁気浮上鉄道などに応用される超伝導マグネット技術も着実に推進して必要がある。超伝導性能のさらなる向上、応用への幅広い展開にも、人工ピンニングなどを導入した超伝導線材や薄膜の高性能化、磁場中高特性化などを検討する必要がある。

そこで省エネに向けて超伝導技術を再生可能エネルギーの高効率な送電・貯蔵を行うことを目的とする。現在実用化されている超伝導線材は、その大半が金属系超伝導材料である。これらは超伝導転移する温度が低いため、運用時に液体ヘリウム温度下(4.2 K)まで冷却し続けなければならない、運用コストが高い。そのため次世代の超伝導線材として液体窒素温度下(77.3 K)で使用可能なREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(REBCO)高温超伝導材料が注目されており、実用化に向けた研究開発が行われている。実用化へは金属系超伝導線材の4.2 Kにおける超伝導特性と同程度か、それ以上の特性を77.3 Kにおいて有することが求められている。

REBCO薄膜は原子層が積層した結晶構造に起因する固有磁束ピン止め点を持つため、 $J_c$ は磁場印加角度に対して異方性がある。超伝導磁石として利用する場合、磁場印加角度によらず高い磁場中 $J_c$ が求められている。そのため、三次元人工ピンニングセンター(Artificial Pinning Center: APC)もしくはc軸方向の一次元APCの導入が $J_c$ の向上及び異方性の改善には有効とされている。代表的なc軸方向の一次元APCにはREBCO薄膜中でc軸方向にナノロッドを形成するBaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO)等が挙げられる。BMO(M = Zr, Sn)をREBCO膜に導入するとPCとして働くが、同時に、BMOとREBCOの格子ミスフィットによりREBCOのc軸長が伸長すること、MがCuサイトに置換することで $T_c$ 低下が起こると考えられている[1]。

本研究では $J_c$ の異方性の小さい高 $J_c$  - SmBCO薄膜の作製を目的として、APC導入方法の最適化により $T_c$ 低下を抑えることで高 $J_c$ 化し、さらにAPC添加量の最適化によりナノロッドの形状を制御することで高 $J_c$ 化および異方性の改善を行った。なお、BSOはBZOと比較して $T_c$ の低下が抑えられることから、APC材料としてBSOを選択した [2]。

## 実験方法

BSO添加SmBCO薄膜はPulsed Laser Deposition (PLD)法(KrFエキシマレーザー:  $\lambda = 248$  nm)を用いて、LaAlO<sub>3</sub>(100)単結晶基板上に基板温度820°C、酸素圧力0.4 Torrで膜厚300 nmとなるように作製した。BSOの導入にはSmBCO粉末とBSO粉末を混合し加圧焼結したターゲットを用いる混合ターゲット法とSmBCOとBSOの別々のターゲットを用い、レーザーのパルス数制御とターゲット交換によりBSOをSmBCOに導入するターゲット交換法の二種類の方法を用いた。また、ターゲット交換法においてBSOの添加量を2.4~9.1 vol.%と変化させた。

作製した薄膜の結晶構造はX線回折(XRD)法、微細組織観察には透過電子顕微鏡(TEM)、超伝導特性には磁場中直流四端子法を用いて評価した。

## 実験結果および考察

### BSO導入方法がSmBCO薄膜の超伝導特性に与える影響

図1にBSO導入方法の異なるSmBCO薄膜の77 K、 $B // c$ における磁場中 $J_c$ を示す。BSOを添加することで $J_c - B$ 曲線に $J_c$ 低下の小さい平坦な領域が形成され、BSOを添加していないSmBCO薄膜と比較すると1 T以上の磁場中で $J_c$ が向上した。また、ターゲット交換法において最も高い磁場中 $J_c$ を示した。ターゲット交換法では $T_c = 90.4$  K、 $J_c^{sf} = 2.2$  MA/cm<sup>2</sup>と混合ターゲットでの $T_c = 89.2$  K、 $J_c^{sf} = 1.6$  MA/cm<sup>2</sup>と比較してBSO添加による $T_c$ と自己磁場下における $J_c$ の低下が抑制されていることが要因と考えられる。

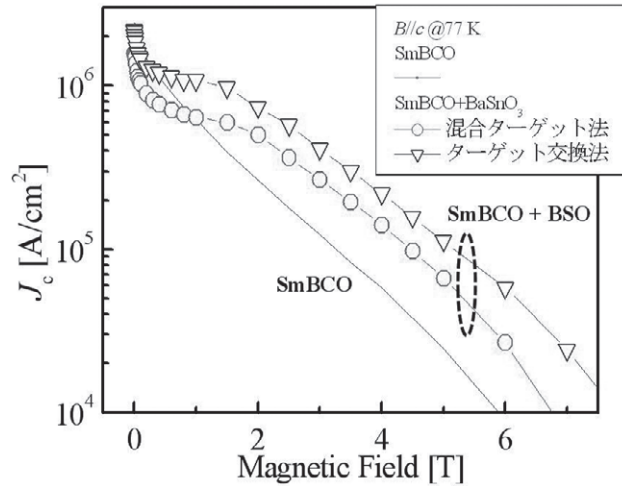


図1 BSO導入方法の異なるSmBCO薄膜の磁場中 $J_c$

### BSO添加量がSmBCO薄膜の超伝導特性に与える影響

図2にBSO添加量に伴うSmBCO薄膜の $T_c$ 変化を示す。比較のためにBSO添加YBCO薄膜の $T_c$ を点線で示す[3]。図に示すように $T_c$ はBSO添加量の増加に伴い低下した。YBCOでは3.5 vol. %において91 Kから88.6 Kに2.5 Kの低下が起こるのに対し、本研究で作製したBSO添加SmBCO薄膜は3.5 vol. %よりも添加量の多い4.8 vol. %において91.2 Kから90.4 Kの0.8 Kの低下に抑制することができた。

図3にBSO添加量の異なるSmBCO薄膜の77 K、 $B // c$ における磁場中 $J_c$ を示す。 $J_c - B$ 曲線に形成される平坦な領域がBSO添加量の増加に伴い1 T以上の高磁場領域まで拡大されていくこ

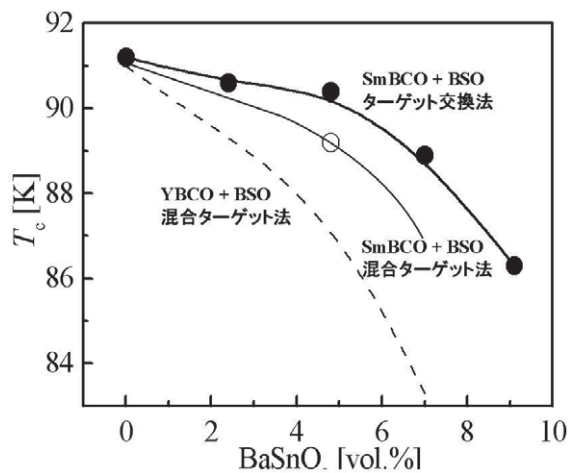


図2 BSO添加量に伴うSmBCO薄膜の $T_c$ 変化

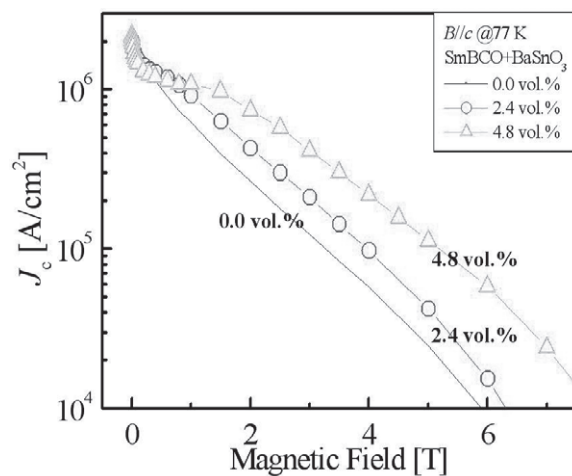


図3 BSO添加量の異なるSmBCO薄膜の磁場中 $J_c$

とが確認される。これはBSO添加量の増加に伴いBSOナノロッドの密度が増加し、より多くの量子化磁束をピン止めできたためと考えられる。BSO添加量4.8 vol.%においては、 $B = 1 \text{ T}$ で $J_c = 1.1 \text{ MA/cm}^2$ と $J_c$ の低下を抑えて高い $J_c$ を示した。

BSO添加SmBCO薄膜の異方性は、 $J_c$ の磁場印加角度依存性より、 $B = 3 \text{ T}$ においてBSOを4.8 vol.%添加することで異方性の小さい高 $J_c$  - SmBCO薄膜を作製することができた。

## おわりに

ナノ界面制御技術、ナノ金属配向性制御技術及びナノピンニング組織制御技術の融合を図り、液体窒素作動の超伝導厚膜を用いた大電流超電導ケーブル技術の構築を検討した。そこで、各種基板上にナノ技術および薄膜技術を駆使して高温超伝導ケーブルを目的としたナノ構造制御した超伝導厚膜を作製し、特性向上を図った。

三次元人工ピンニングセンター(ナノサイズの析出物)の導入方法、添加量の最適化により、人工ピンの形状の制御、超伝導特性、特に臨界温度 $T_c$ 低下を抑制し、臨界電流密度 $J_c$ 向上が期待される。ナノ構造制御した超伝導厚膜は、パルスレーザ蒸着法を用い、APC導入には超伝導体粉末とAPC粉末を混合し加圧焼結したターゲットを用いる混合ターゲット法と超伝導体とAPCの別々のターゲットを用い、レーザーのパルス数制御とターゲット交換によりAPCを超伝導膜に導入するターゲット交換法の二種類の方法を用いた。その結果、ターゲット交換法では $T_c = 90.4 \text{ K}$ 、 $J_c^{sf} = 2.2 \text{ MA/cm}^2$ と混合ターゲットでの $T_c = 89.2 \text{ K}$ 、 $J_c^{sf} = 1.6 \text{ MA/cm}^2$ と比較してBSO添加による $T_c$ と自己磁場下における $J_c$ の低下が抑制されていることが要因と考えられる。さらに透過型電子顕微鏡などの微細構造観察および磁場中超伝導特性評価などから、高特性超伝導膜中でナノ構造に制御された人工ピンが構成され、研究目的である超伝導特性向上に寄与した。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、平成20年度研究開発助成(一般研究課題)を賜った財団法人日比科学技術振興財団に深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] 一瀬中 他 : 日本金属学会誌 74 - 7 (2010) 409
- [2] R. Teranishi et al. : Physica C 468 (2008) 1552
- [3] P. Mele et al. : Physica C 469 (2009) 1380