

スマートグリッド志向超伝導線材の実現を目指した ノンストイキオメトリックYBCO超伝導材料による 高臨界電流密度化に関する研究 -野 祐亮 (名古屋大学)

Investigations for High Critical Current Density in Non-stoichiometric YBCO Superconductor Aiming to the Smart-grid Oriented Superconducting Wires Yusuke Ichino

(Nagoya University)

Abstract :

Recently, YBa₂Cu₃O_y (YBCO) superconducting coated conductors (CCs) have been developed. The CCs are the key-technology for the smart-grid, because the CCs can be applied to lossless electrical transmissions and large scale wind generators. We focused on effects of the composition in YBCO films on the critical current density (J_c). The films were prepared by the combinatorialpulsed laser deposition method. As a result, J_c at 77 K as a function of Y composition in the films showed maximum at Ba/Y = 1.2~1.6. On the contrary, there was no remarkable tendency in J_c vs. Cu/Y ratio. We concluded that an extra Y formed Y₂O₃ nano-particles within the films and the flux pinning effect contributed to the enhancement of J_c .

1. はじめに

高効率エネルギー利用の観点からスマートグリッドが注目を集めている。スマートグリッドは、 発電・送電技術とIT技術を組み合わせることでエネルギーを高効率に運用し、生活環境の向上を図 る技術群である。その中において、超伝導線材は低損失電力輸送や高効率風力発電など次世代の発 電・送電技術の要素技術である。本研究では、次世代の超伝導線材材料として研究開発が進められ ているYBa₂Cu₃O_y (YBCO)に着目し、YBCO自身が持っている超伝導特性を限界まで向上させるこ とによって、スマートグリッド志向のYBCO超伝導線材を実現することを目標としている。

YBCO超伝導材料は超伝導転移臨界温度(T_e)が92 Kと液体窒素温度以上であるため、安価なコス トで超伝導機器が実現できる可能性がある。セラミクスであるYBCOを薄膜化することで柔軟な超 伝導線材を実現するための研究開発行われており、近年では、ラボレベルではあるが1 kmの長尺 超伝導線材が作製可能なまでに作製技術が進歩している。このYBCO超伝導線材の開発では、主と して強磁場発生マグネットコイルへの応用のために、数十テスラもの強磁場中における臨界電流密 度(J_e)を高める研究が行われている。しかし、スマートグリッドの送電を想定した場合、発生する 磁場は数十ミリテスラと非常に弱いため、強磁場下に特化した超伝導線材が必ずしも最適とは言え ない。

一方で、超伝導材料開発においては検討の余地は未だ残っている。YBCOの場合、Y:Ba:Cu = 1:2:3が化学量論組成比であるが、意図的にY組成をリッチにしたYBCO薄膜で臨界電流密度(Jc) が向上するとの報告がされている¹⁾。Jcはゼロ抵抗で流すことができる電流密度であるため、この 値を向上させることが超伝導機器の性能向上のキーテクノロジーである。以上から、本研究では YBCO薄膜における金属元素組成比が超伝導特性に与える影響を明らかにすることを目的に、一度 に複数の組成を持った薄膜試料を作製できるコンビナトリアル-パルスレーザー蒸着 (C-PLD) 法を 用いて種々の組成を持ったYBCO薄膜を作製し、超伝導特性を評価した。

2. 実験方法

様々な組成を持ったYBCO薄膜はSrTiO₃(100) 単結晶基板上にC-PLD法を用いて作製した。 成膜時の基板温度は700~900°C、酸素圧力は 40 Pa、パルスレーザーのエネルギー密度は2.0 J/cm²、レーザー繰り返し周波数は2 Hzとした。

C-PLD法は創薬分野で用いられているコン ビナトリアルケミストリーの概念をパルスレー ザー蒸着法(PLD)法に拡張した手法である。 コンビナトリアルケミストリーの基本概念は、 "パラメータを系統的に変えたたくさんの試料 を一度に作り、系統的に評価する"ことであ る。PLD法でこれを実現するために、鯉沼・川 崎らのグループはターゲットと基板間に可動式 のマスク(パターンプレート)を挿入し、ター ゲット交換、レーザーオンオフとパターンプ レートの運動を連動制御することで組成傾斜し た薄膜の作製を可能とし、多くの新規材料の開 発を行った²⁾。





本研究でも可動式のパターンプレートを用いたC-PLD法を用いてYBCO薄膜組成の高速最適化 を試みた。図1(a)に本研究で用いたC-PLD法における真空チャンバー内の概略図を示す。真空チャ ンバー内に複数のターゲットと可動式パターンプレートが設置されており、このターゲットにチャ ンバー外部からNd:YAGパルスレーザー(波長 266 nm)を照射し、蒸発させることで対向して置か れた基板上に薄膜の成長を行う。例えば、ある組成Aから組成Bまで連続的に変化した薄膜を作製 する場合の成膜シーケンスは次の通りである。組成AのターゲットとBのターゲットを準備する。 まず、パターンプレートを稼働しながら組成Aの極薄膜を作製する。このパターンプレートの稼働 によって、膜厚傾斜を持った薄膜が作製できる。このとき、最も厚い部分でも数ナノメートル程度 である。次に組成B極薄膜を、膜厚傾斜方向がAの場合と逆になるようにパターンプレートを稼働 させる。以上をくり返すことで、図1(b)に示した様な積層構造の薄膜試料を作ることができる。成 膜時の基板温度は700~900°Cと非常に高いため、極薄膜同士が混合し、基板の端から端まで組成 がAからBに連続的に変化したYBCO薄膜を作製できる。実際には図の様な積層構造になることは なく、異種材料を積層するとすぐに混合していると考えられる。

このC-PLD法を用いて、Y:Ba:Cu = 1.0~2.7 :2:3.0~7.0の組成範囲のYBCO薄膜を作製した。 Ba組成比は2で固定した。一枚の基板を4~5枚の 短冊状に切断した後にそれぞれに対して以下の評 価を行った。結晶相及び配向性はX線回折法 (XRD)、表面形態は原子間力顕微鏡(AFM)を用 いて評価した。薄膜の組成及び膜厚は走査型電子 顕微鏡(SEM)に付随したエネルギー分散型X線分 光法(EDX)を用い、超伝導特性は直流四端子法で 測定した。

3. 実験結果

3.1 Y組成を変化させたYBCO薄膜

組成比をBa/Yで表記したときに、Ba/Y = 0.7 ~2.0のYBCO薄膜をC-PLD法を用いて作製し た。なお、Cu組成比は3に固定した。XRDを用 いて薄膜の結晶構造を評価したところ、組成に 関わらず YBCO(001)[100] // SrTiO₃ (001)[100] のエピタキシャルな方位関係にあることを確認 した。図2にBa/Y=0.744の薄膜におけるXRDパ ターンを示す。図より、35°付近にY₂O₃と思われ るピークが確認された。Y組成がリッチな薄膜で は、余剰なYが酸化物として析出したと考えられ る。

77 Kにおいてこれらの薄膜のJ。を測定した結果



図2. Ba/Y=0.744の薄膜のXRDパターン。



図3. Ba/Y組成比に対する77 KのJ。 点線は化学量論組成比を示している。

を図3に示す。J_cはばらつきが大きいものの、Ba/Y組成に対して概ね上に凸の傾向を示した。化学 量論組成比のYBCO薄膜ではJ_c = 1 MA/cm²程度であるが、組成をYリッチにすることで、最高でJ_c = 2.7 MA/cm²程度の試料が得られた。Yリッチ組成がJ_cを向上させた原因については後に考察する。 3.2 Cu組成を変化させたYBCO薄膜

Y組成比を1に固定して、Cu/Yで組成比を表したときに、Cu/Y = 3.0~7.0のYBCO薄膜を C-PLD法を用いて作製した。XRDから、Cu/Y組成比に関わらずエピタキシャル成長していること を確認した。しかし、Cu/Y組成比が大きい試料ではCuOのピークが確認された。これらの試料表 面をAFMで観察した所、図4の通り、Cu/Y組成比が大きくなるに従って表面の析出物が増加する ことがわかった。XRDの結果も踏まえると、これらの析出物はCuOであり、CuOは主に試料表面 に析出すると考えられる。



(b) Cu/Y = 4.48



図4. Cu/Y組成比に対するYBCO薄膜の表面形態の変化。(a) Cu/Y = 3.62、(b) Cu/Y = 4.48 そして(c) Cu/Y = 6.94。

これらの試料の77 KにおけるJ_eを図5に示す。Cu/Y = 7付近で大きなJ_eが出ているが、再現性が 低いため除いて考えると、Cu/Y組成比に対してJ_eは顕著な傾向を示さなかった。図4から、余剰な Cuは表面に析出しているため、結晶内に取り込まれないと考えられる。そのため、Cu/Y組成比は J_eに大きな影響を与えなかったと推察される。

3.3 考察

YリッチなYBCO薄膜でJ。が向上した原因を明らかにするために、YBCO薄膜に様々な方向から

磁場を印加し、J。を測定した。YBCO薄膜中に なんらかの析出物がある場合、超伝導体中に侵 入した量子化磁束線(直径数ナノメートルの円 柱形状)がその析出物にトラップされ、運動で きなくなる(磁束ピン止め効果)。磁束線の運動 は電圧を発生させ、超伝導電流の損失、つまり J₆の低下につながる。しかし、磁束ピン止め効 果が働けばJ₆は低下しない。これを利用して、 様々な方向から磁場を印加し、磁場印加角度に 対するJ₆の変化を測定することで、析出物のお



(c) Cu/Y = 6.94

およその形を知ることができる。図6によの磁 場印加角度依存性を示す。比較のために、ほぼ 化学量論組成のBa/Y = 2.14薄膜のデータもプ ロットしている。図において、基板表面に平行 な磁場(90°)を印加した際によのピークが見ら れるが、これはYBCOの層状結晶構造に由来し た磁束ピン止め効果の影響であり、すべての試 料で観察される。90°以外に注目すると、Ba/ Y=1.14試料(Yリッチ試料)では全角度にわたっ てよが向上していることがわかる。これは、Y リッチ試料中に大きさが数ナノから数十ナノ メートルで、球状(等方的)な析出物が存在して



いることを示している。つまり、余剰なYがY₂O₃としてナノサイズの球形状に析出し、薄膜中に分 散していると予想される。

図3の測定では磁場は印加されていないが、測定電流が流れたときに生じる数十ミリテスラ程度の磁場でも量子化磁束線が侵入し、運動する。そのため、ゼロ磁場であってもY₂O₃析出物の磁束 ピン止め効果によってJ₆が向上したと考えられる。しかし、Yがさらに過剰になるとY₂O₃が粗大化 し、磁束ピン止め効果が低下するために、Ba/Yに対してJ₆は上に凸の傾向を示したと考えられる。

4. まとめ

様々な組成を持ったYBCO薄膜を作製し、J。を評価した。その結果、Yがややリッチな組成においてJ。が極大値を取ることを明らかにした。このJ。の向上には、余剰なYによる磁束ピン止め効果が寄与していると考えられる。一方で、余剰なCuは試料表面に排出されるため、J。の向上には寄与しないことがわかった。作製時にY組成をやや多くするだけでJ。が向上する事から、本成果は産業応用が容易であると考えられる。

参考文献

- K. Tada, J. Yoshida, N. Mori, K. Yamada, R. Teranishi, M. Mukaida, T. Kiss, M. Inoue, Y. Shiohara, T. Izumi, J. Matsuda and K. Nakaoka: Physica C 468 (2008) 1554-1558.
- 2) 例えばY. Matsumoto, M. Murakam, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: Science 291 (2001) 854-856.