

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20686065

研究課題名(和文)

低環境負荷高効率エネルギーシステムに向けたボトムアップ型機能性薄膜成長技術の構築

研究課題名(英文)

Development of bottom-up type functional thin film growth technique for high-efficient energy system with low environmental load

研究代表者：

一野 祐亮 (ICHINO Yusuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90377812

研究成果の概要(和文)：

高性能 RE 系超伝導線材の実現のため、磁束ピン止め材料の高速探索手法の確立と安価な薄膜作製プロセスに関する検討を行った。RE 系超伝導薄膜の作製にはエキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着(PLD)法が主流だが、設備・ランニングコストが安価で有毒ガスを用いないために環境負荷が小さい Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法でも同等な RE 系超伝導薄膜が得られることを明らかにした。また、コンビナトリアルケミストリーの概念を応用したコンビナトリアル PLD 法が磁束ピン止め材料の高速探索に有効であることを示し、新規磁束ピン止め材料の探索を行った。

研究成果の概要(英文)：

In order to obtain high-performance superconducting wire made of RE based superconductor, we investigated low cost thin film fabrication process and rapid screening of magnetic flux pinning materials. At present, an excimer laser is employed as the laser source of the pulsed laser deposition (PLD) method. In this study, we used Nd:YAG laser for a fabrication of RE based superconducting films, because the Nd:YAG laser is environmentally safe and economical due to the low initial and running cost and the absence of poisonous or hazardous gases. As a result, we clarified that the RE based films which were prepared by Nd:YAG-PLD method exhibited good superconducting properties identical to the films obtained by usual excimer-PLD method. We also showed that combinatorial-PLD method which is based on combinatorial chemistry is useful for exploration of new pinning materials, and we searched new pinning materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：機能性酸化物薄膜工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エピタキシャル成長、機能性材料、酸化物超伝導体、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>系超伝導線材(RE系線材、RE=希土類元素)は液体窒素温度をこえる超

伝導転移温度( $T_c$ )を持つため、液体ヘリウムよりも安価なランニングコストで、かつ低温維持設備の小型化が可能である。そのため、

低環境負荷型高効率エネルギーシステムへの応用が可能になれば、既存のエネルギー問題解決に大きな貢献をすることが期待されている。しかし、現状のRE系線材では、液体窒素温度で従来の金属系超伝導線材を代替する程の超伝導特性はない。この原因は、動作温度が高温であるために、超伝導体内に侵入した量子化磁束線の熱活性運動エネルギーが大きいことと、結晶粒界で超伝導電流を大きく損失するためである。RE系線材の超伝導特性向上に関して、磁束線の運動を抑制する磁束ピン止めに関しては、超伝導層中にBaSnO<sub>3</sub>等の非超伝導相をナノサイズで分散あるいは成長させて磁束線の人工ピンニング点(Artificial Pinning Centers: APC)にするなどの研究が行われている。また、粒界損失に関しては、RE系超伝導体にCaをドーピングしてキャリアを増やすことで粒界特性を改善させることが検討されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能RE系超伝導線材を低コストかつ環境負荷の小さなプロセスで作製することを目的とした。この目的を達成するため、(1)Nd:YAGレーザーを用いたパルスレーザー蒸着(PLD)法による高性能RE系超伝導薄膜の作製、(2)APC材料添加量の高速最適化および新規ピン止め材料の探索、そして、(3)粒界特性の改善、そして(c)Ca置換量の最適化による粒界特性の向上に関して検討を行った。

## 3. 研究の方法

2で述べた検討内容に対する研究方法を以下に示す。

### (1)Nd:YAGレーザーを用いたPLD法による高性能RE系超伝導薄膜の作製

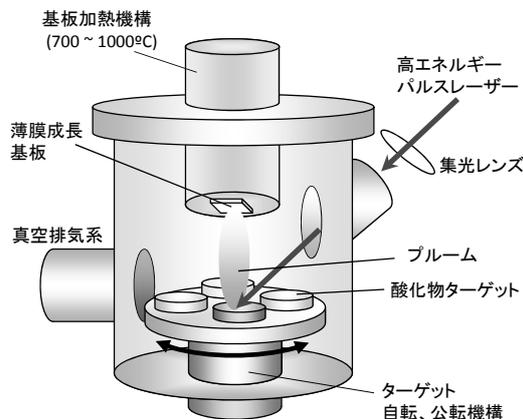


図1 PLD法の概略図

RE系超伝導薄膜の作製方法の主流は、PLD法(図1参照)であり、レーザー源とし

ては主に紫外線領域の波長を持ったArFやKrFエキシマレーザーが用いられている。

しかし、これらのエキシマレーザーはレーザー発振媒体として高価な希ガスや有毒なハロゲンガスを使用するためランニングコストや環境負荷が高い。一方、Nd:YAGレーザーは発振媒体が固体レーザーであるため、電力のみで動作する。そのため、メンテナンスも容易でランニングコストも安価である。しかし、エキシマレーザーに比べて出力が弱く、エネルギーの安定性も低かったため、PLD法のレーザー源として十分な研究が行われてこなかった。しかし近年では、レーザーの安定発振に不可欠な電子部品の信頼性向上や、良質な非線形光学結晶の開発などによって、Nd:YAGレーザーの安定性が向上してきた。本研究では、このNd:YAGレーザーに着目し、SrTiO<sub>3</sub>(STO)単結晶基板上にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)薄膜を作製し、成長条件を最適化した。また、超伝導転移温度( $T_c$ )や臨界電流密度( $J_c$ )などの超伝導特性を従来のエキシマ-PLD法で作製したYBCO薄膜と比較し、Nd:YAG-PLD法の有効性について検討を行った。

### (2)APC材料添加量の高速最適化および新規ピン止め材料の探索

PLD法において様々な組成を持った薄膜を得るためにはいくつも原料ターゲットを作製する必要があり、膨大な時間が浪費される。

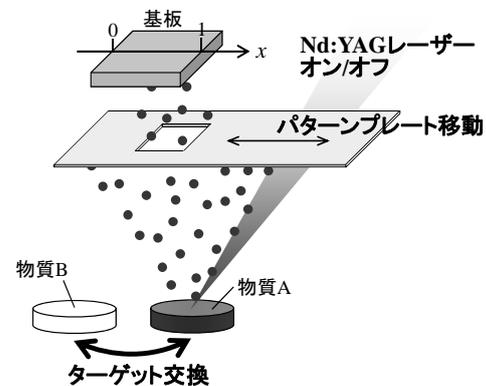


図2 コンビナトリアルPLD法の概略図

そこでコンビナトリアルケミストリーにおける物質合成の概念をPLD法に拡張したコンビナトリアルPLD法を用いることで、APC添加量の高速最適化を行った。図2にコンビナトリアルPLD法の概略図を示す。APCを含まないpureなYBCOターゲット(物質A)とAPCをx wt.%含んだYBCOターゲット(物質B)の二種類を用いることで、APC添加量がゼロからx wt.%まで連続的に変化したYBCO薄膜を一度に一枚の基板上

に作製することができる。本研究ではまず、多くの研究報告例がある BaSnO<sub>3</sub> (BSO) を APC 材料として選定し、BSO 添加 YBCO 薄膜を STO 基板上に作製した。そして、BSO 添加量に対する超伝導特性の変化を他グループの報告例と比較することで、APC 添加に対してコンビナトリアル PLD 法が有効であることを確認した。次に、様々な APC 候補材料を YBCO 薄膜に添加し、添加量に対する超伝導特性の変化を観察し、新規 APC 材料の探索を行った。

### (3)Ca 置換量の最適化による粒界特性の向上

RE 系超伝導体が結晶粒界で超伝導電流を損失するメカニズムについてはいくつかの原因が挙げられている。(i)多元素系酸化物であるために、粒界に偏析した極薄い絶縁性酸化物が電流の流れを阻害している。(ii)RE 系超伝導体は d 波対称性を持っているため、結晶軸方位がずれて粒が接している粒界では、波動関数の重なりが小さく、十分な電流が流れないことなどが挙げられる。いずれにしても、超伝導体中のキャリアを増加させることで粒界をまたいで流れる電流が大きくなる。

YBCO 超伝導体において、Y の一部を Ca に置換することでホールが導入され、キャリアが増加する。しかし、過剰なキャリアの増加は  $T_c$  の低下を招くため、 $T_c$  の低下と粒界特性の改善がトレードオフする最適な Ca 置換量を求めることが重要である。そこで、(b)と同様にコンビナトリアル PLD 法を用いて、様々な Ca 置換量を持った YBCO 薄膜を作製し、超伝導特性を評価した。この際に、実際の RE 系超伝導線材の作製で用いられている配向中間層が蒸着された金属テープ上に薄膜の作製を行った。これは金属テープは STO などの単結晶基板よりも結晶軸方位のばらつきが大きいため、粒界特性が悪く、Ca 置換の影響が大きく現れると考えられるためである。

## 4. 研究成果

### (1)Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法による高性能 RE 系超伝導薄膜の作製

Nd:YAG レーザーはエキシマレーザーと比較してパルスレーザー光のパルス幅が 15-20 nsec と短く、レーザー光断面におけるエネルギー分布が小さく均一である。そのため、従来のエキシマ-PLD 法における YBCO 薄膜の成長条件と Nd:YAG-PLD 法の成長条件は異なる可能性がある。そこで、成長温度や酸素圧力、レーザーの繰り返し周波数などの成長条件の最適化を行った。結果として、エキシマ-PLD 法の場合とほぼ同じ成長条件で  $T_c$  ~

90 K、77 K において  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  が得られた。これらの値はエキシマ-PLD 法で作製した YBCO 薄膜と遜色ない値である。つまり、Nd:YAG-PLD 法は YBCO 薄膜の作製に対して有効であることが明らかになった。

次に、様々な基板上に作製した YBCO 薄膜の磁場中における  $J_c$  の測定を行った (図 3 参照)。

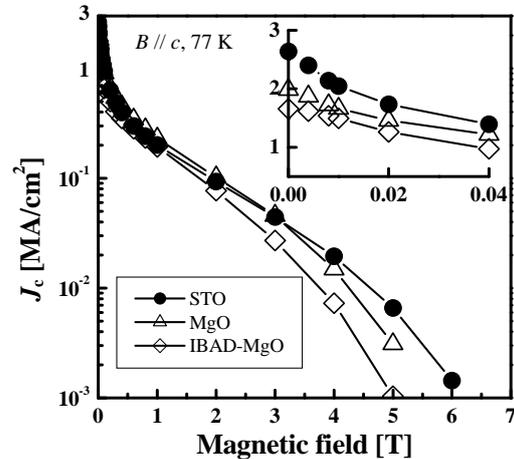


図 3 Nd:YAG-PLD 法で作製した YBCO 薄膜における  $J_c$  の磁場依存性。

ゼロ磁場における  $J_c$  を比較すると、STO 基板上 YBCO 薄膜が最も高い  $J_c = 2.6 \text{ MA/cm}^2 @ 77 \text{ K}$  を示した。一方、RE 系超伝導線材で多く使用されている IBAD-MgO 中間層を持った金属テープ上では  $1.7 \text{ MA/cm}^2 @ 77 \text{ K}$  と STO 基板上よりも低いが実用上十分な値が得られた。また、磁場強度に対する  $J_c$  挙動に大きな差は無かった。以上から、Nd:YAG-PLD 法で作製した YBCO 薄膜がエキシマ-PLD 法と比較して十分な超伝導特性を示すことが明らかになった。

### (2)APC 材料添加量の高速最適化および新規ピン止め材料の探索

STO 基板上にコンビナトリアル PLD 法を用いて BSO 添加量が連続的に変化した YBCO 薄膜を作製した。図 4 に基板上の位置に対する YBCO 薄膜中の BSO 添加量を示す。図から、位置に対して連続的に BSO 添加量が増加した YBCO 薄膜が作製できたことがわかった。次に様々な BSO 添加量を持った YBCO 薄膜の磁場中  $J_c$  を評価した。図 5 に様々な BSO 添加量を持つ YBCO 薄膜の磁場中  $J_c$  を示す。図から、BSO を含まない YBCO 薄膜に比べて BSO 添加によって大幅に  $J_c$  が向上していることがわかる。また、最も高い磁場中  $J_c$  は BSO 添加量 3.2 wt.% の試料で得られた。以上の傾向は、他のグループによって報告されている傾向と同じであり、最適な添加量もほぼ一致する。以上から、コンビナトリアル PLD 法が APC 添加量の最適化に対

して有効であることが示された。また、これらの試料は一回の薄膜作製で得られるため、添加量の高速最適化が可能であることも明らかになった。

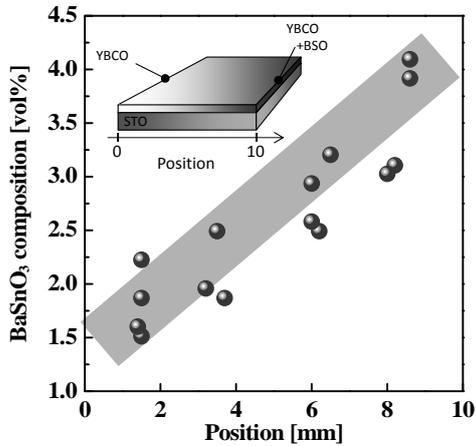


図4 基板上位置に対する YBCO 薄膜中の BSO 添加量。

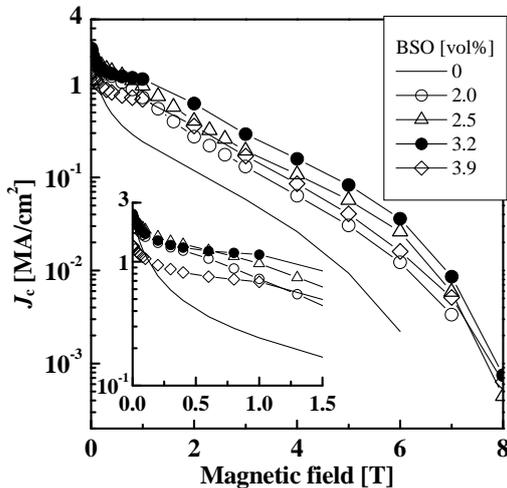


図5 様々な BSO 添加量を有する YBCO 薄膜の磁場中  $J_c$ 。

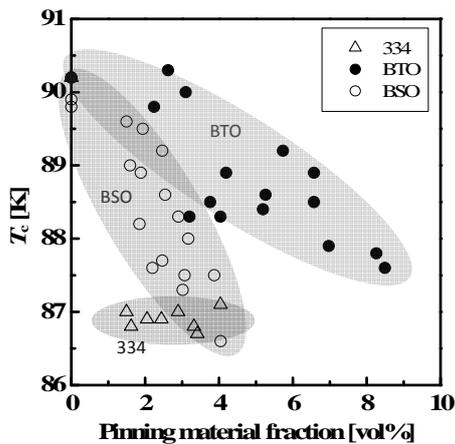


図6 Ba 基ペロブスカイト酸化物の添加量に対する YBCO 薄膜の  $T_c$ 。

次に、APC 候補材料として Ba を含んだペロブスカイト酸化物である  $\text{BaTbO}_3$  (BTO) と

$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$  (334) を選定し、コンビナトリアル PLD 法で様々な添加量を持った YBCO 薄膜を作製した。図6に、APC 添加量に対する  $T_c$  の変化を示す。BTO は BSO ほど添加量に対する  $T_c$  の低下が低いことがわかった。また、334 の添加は  $T_c$  を急激に低下させるが、添加量に対する  $T_c$  の変化がほとんど無いことがわかった。これらの差は YBCO 薄膜中での Ba 基ペロブスカイト酸化物の自己組織化形態や YBCO への部分的な元素置換が異なっているためと考えられる。一方、磁場中の  $J_c$  に関しては BSO ほどの大幅な向上は見られなかった。しかし、コンビナトリアル PLD 法を用いて他の APC 候補材料を探索することで、より磁束ピン止め力の強い APC 材料の発見も可能であると考えられる。

### (3) Ca 置換量の最適化による粒界特性の向上

上述したコンビナトリアル PLD 法を用いて、様々な Ca 置換量を持った YBCO 薄膜を作製し、超伝導特性を評価した。

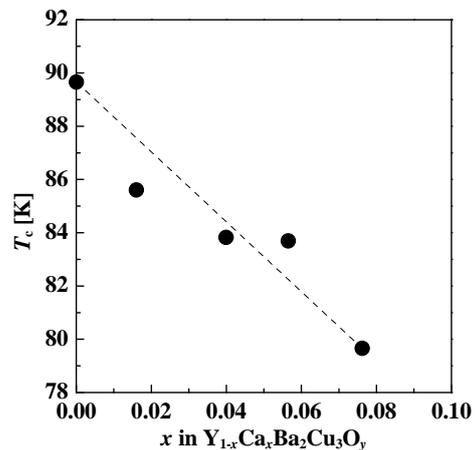


図7 Ca 置換量に対する YBCO 薄膜の  $T_c$  の変化

図7にコンビナトリアル PLD 法で IBAD-MgO 金属テープ上に作製した YBCO 薄膜における Ca 置換量に対する  $T_c$  の変化を示す。Ca 置換量に伴って連続的に  $T_c$  が低下していることが見て取れる。この結果から、Ca は膜内部に均一に分布しており、キャリアがオーバードープになったために、 $T_c$  が低下したと考えられる。また、Ca 置換量  $x=0.08$  付近では  $T_c$  が 80 K 以下まで低下しており、77 K における超伝導機器の応用を考えた場合には、 $x=0.08$  では Ca 置換量が過剰であることがわかった。

次に、これらの試料の  $J_c$  を測定した。図8に Ca 置換量に対する  $J_c$  を示す。 $J_c$  の測定は 77 K と 65 K で行った。いずれの温度においても Ca 置換量  $x=0.016$  付近で  $J_c$  が極大値を示した。これは、キャリア増加による粒界特性の向上と  $T_c$  の低下による全体的な  $J_c$  の低

下がトレードオフした結果であると考えられる。興味深いことに、65 Kにおいては77 K以上に Ca 置換の効果は顕著に表れたが、この原因は現状では明らかではない。

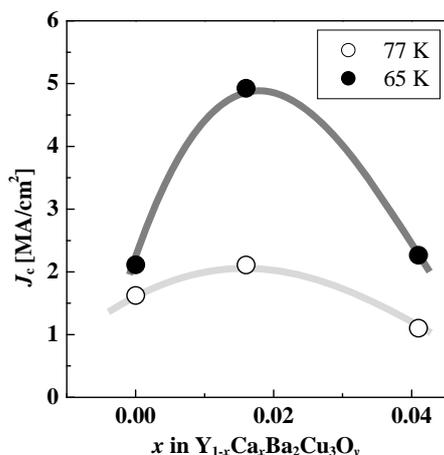


図8 Ca 置換量に対する YBCO 薄膜の  $J_c$  の変化

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① T. Yoshimura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, R. Kita, K. Suzuki, T. Takeuchi, “Quick screening for new flux pinning materials in YBCO films with the combinatorial-PLD method”, Physica C, 査読有り、掲載決定
- ② Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, “Potential of Nd:YAG pulsed laser deposition method for coated conductor production”, Physica C, 査読有り、vol. 470、2010、1234-1237
- ③ Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, “Film growth for coated conductor-oriented REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films by means of excimer and Nd:YAG pulsed laser deposition”, Physica C, 査読有り、470、S1003-S1004

[学会発表] (計 27 件)

- ① Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, I. Ono, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, “Development of coated

conductor process by means of Nd:YAG-PLD method”, 23<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity 2010、2010 年 11 月 1-3 日、つくば (招待講演)

- ② Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, I. Ono, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, “Rapid screening of new pinning material by using combinatorial Nd:YAG-PLD method”, International workshop on coated conductors for applications 2010、2010 年 10 月 28-30 日、福岡
- ③ Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, Y. Kanazawa, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, “Possibility of Nd:YAG-PLD method for fabricating REBCO coated conductor”, Applied Superconductivity Conference 2010、2010 年 8 月 1-6 日、ワシントン D.C. (米国)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.ees.nagoya-u.ac.jp/~web\\_dai1/index.html](http://www.ees.nagoya-u.ac.jp/~web_dai1/index.html)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

一野 祐亮 (ICHINO Yusuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90377812

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者

吉田 隆 (YOSHIDA Yutaka)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20314049