

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289358

研究課題名(和文) セルフオーガニゼーションを利用した高性能マルチスケールエネルギー材料の創製

研究課題名(英文) Development of high-efficient multi-scale energy materials using self-organization

研究代表者

一野 祐亮 (Ichino, Yusuke)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：90377812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導体や熱電変換材料などのエネルギー材料内で生じるセルフオーガニゼーション(自己組織化)の制御技術確立し、マクロスケールなエネルギー性能を飛躍的に向上させる、高性能マルチスケールエネルギー酸化物材料開発技術の創製を目的とした。

成果として、REBa₂Cu₃O_y超伝導薄膜の作製条件によってBaMO₃の自己組織化を制御し、世界最高クラスの超伝導特性が得られた。この自己組織化を数値シミュレーションによって再現するコードを開発し、自己組織化機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed fabrication techniques of high-efficient energy materials such as superconductors and thermoelectric materials, by controlling self-organization within the materials.

We controlled self-organization of BaMO₃ within REBa₂Cu₃O_y superconducting films by the films growth conditions and obtained the excellent superconducting properties which is one of the world records as of now. Additionally, we developed numerical simulation code for the self-organization and clarified the self-organization process.

研究分野：機能性材料工学

キーワード：超伝導 熱電変換 薄膜 ナノスケール 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

日本政府は、政策としてグリーンイノベーションによる環境・エネルギー大国戦略を打ち出している。超伝導は臨界電流密度(J_c)まで電気抵抗がゼロであるため、超低損失で電力輸送する超伝導ケーブル、強磁場発生超伝導マグネットを用いた超伝導磁気エネルギー貯蔵装置そして大型風力発電機器の高効率化などが実現できる。また熱電変換材料は様々な熱源からの廃熱を電力として回収・再利用することができるため、火力発電プラントの効率向上などが期待できる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123)や $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123, REは希土類元素)酸化物超伝導体は90 K以上の超伝導転移温度(T_c)を持つため、安価な液体窒素(77.3 K)でも超伝導状態が発現する。現在、日米を中心にY123やRE123超伝導線材の研究・開発が行われている。近年、Y123薄膜に BaMO_3 (BMO: M=Zr, Sn, Hfなど)を添加することで磁場中における J_c が飛躍的に向上することが報告されている[引用文献①]。また、酸化物熱電変換薄膜は、薄膜技術を用いたナノレベルの積層構造などによって熱電変換効率が大幅に向上することが報告されている[引用文献②]。

これまで我々は、パルスレーザー蒸着法(PLD法)とコンビナトリアルケミストリーの概念を組み合わせたコンビナトリアル-PLD法(C-PLD法)を用いることで、BSO添加量の高速最適化によってナノ構造制御ができることを明らかにし、磁場中超伝導特性の向上に成功した[引用文献③]。また、 CeO_2 薄膜に適切な熱処理を加えるとナノサイズの迷路状パターンをはじめとして、ナノドットなど多彩な形態が形成されることを明らかにした[引用文献④]。この CeO_2 ナノパターン上に $(\text{Sm}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ 熱電変換薄膜をエピタキシャル成長させ熱電変換特性を評価したところ、ナノパターンの高さによって熱電変換性能が変化することを明らかにした。

以上のように、ナノ構造制御したエネルギー材料によってエネルギー効率の向上、温室効果ガスの削減などが期待されるため、高性能エネルギー材料はグリーンイノベーションの中核技術になり得る。

2. 研究の目的

超伝導体に大電流を流した際に、自らが発生した磁場が量子化磁束線の形で内部に侵入し、ローレンツ力による量子化磁束線の運動によってゼロ抵抗状態が破れるという欠点がある。熱電変換材料では、変換効率の指標である性能指数 Z が熱伝導率に反比例するため、低い熱伝導率が要求される。これらを解決するために、超伝導体の場合には磁束線と同程度(数~数十 nm)の常伝導体や欠陥を導入すれば、磁束線がこれらにトラップされ、より大きな電流値までゼロ抵抗を保てる。また、熱電変換材料の場合は、転位などの結晶欠陥によってフォノンが散乱され熱伝導

率が低下した結果、熱電変換効率が向上する。以上に基づいて本課題では図1に示すように、ナノレベルの微細構造がメートルレベルのエネルギー性能に影響を与える材料をマルチスケールエネルギー材料と定義し、これまで培ったセルフオーガニゼーションの知見と技術を駆使することで、高性能マルチスケールエネルギー材料の創製技術の確立を目的とする。

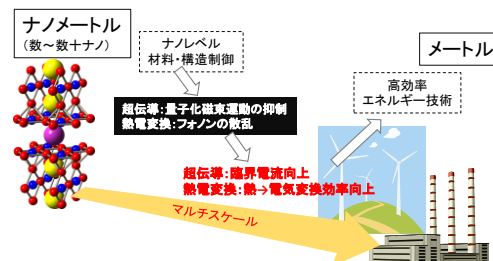


図1 マルチスケールエネルギー材料の概念図。

上記の目的を達成するために、下記の三項目について検討した。

(1) 薄膜成長条件による自己組織化制御

RE123薄膜成長時の温度や成膜速度によってBMOの自己組織化形状が変わる。本研究では、RE123薄膜の成長条件が添加されたBMOの自己組織化形状と超伝導特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

(2) 自己組織化機構の薄膜結晶成長シミュレーション

自己組織化はナノサイズで進行するため、実験的に自己組織化機構を明らかにすることは困難である。そこで、サブナノメートルレベルの薄膜成長を数値計算する手法を開発し、ナノレベルで自己組織化機構を明らかにすることを目的とした。

(3) ナノ電極リソグラフによる微細組織制御

自己組織化はランダムに生じるため、その配置はランダムである。しかし、配置を制御出来れば超伝導特性がさらに向上する可能性がある。そこで、ナノ欠陥の配置が超伝導特性に与える影響について検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 薄膜成長条件による自己組織化制御

BaHfO_3 (BHO)を3 vol.%添加したSm123超伝導薄膜をPLD法によって LaAlO_3 単結晶基板上に成膜した。その際、成長基板温度(T_s)を720~840°Cと広い範囲にした。試料の微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、電気輸送特性から臨界電流密度(J_c)を評価した。

(2) 自己組織化機構の薄膜結晶成長シミュレーション

BMOが添加されたRE123薄膜の結晶成長をモデル化し、Monte Carlo法を用いた薄膜成長シミュレーションコードを開発した。このモデルでは、BMOとRE123が一辺 a (~0.4 nm)立方体の組み合わせから成る粒子として単

純化しており、それらの粒子が基板上で拡散、結合などを行う。同種粒子間と異種粒子間の結合エネルギーを考慮することで二成分系の薄膜成長をシミュレーションした。

(3) ナノ電極リソグラフによる微細組織制御

RE123 薄膜中で自己組織化する BMO の配置を制御することは困難である。そこで、Nb 超伝導薄膜を局部的に酸化（非超伝導化）させることが可能なナノ電極リソグラフ(NEL、図2 参照)技術を用いて、ナノレベルの酸化物を意図的に配置し、超伝導特性に与える影響を評価した。Nb 薄膜は DC マグネトロンスパッタ法を用いて Si 単結晶基板上に作製した。

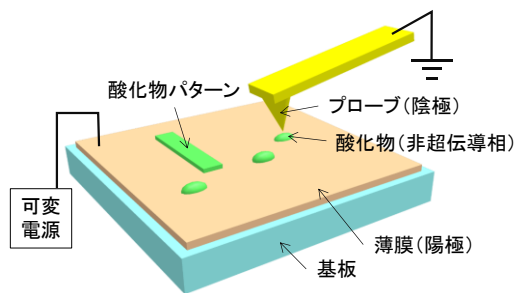


図2 ナノ電極リソグラフ(NEL)装置の模式図。

4. 研究成果

(1) 薄膜成長条件による自己組織化制御

低い $T_s=750^\circ\text{C}$ と高い $T_s=840^\circ\text{C}$ で作製した BHO 添加 Sm123 薄膜の断面 TEM 像を図3に示す。図中で縦方向の黒い筋が自己組織化した BHO である。これらのナノロッドの直径と数密度は表1の通りである。いずれも直径がナノサイズで細長いロッド(ナノロッド)状

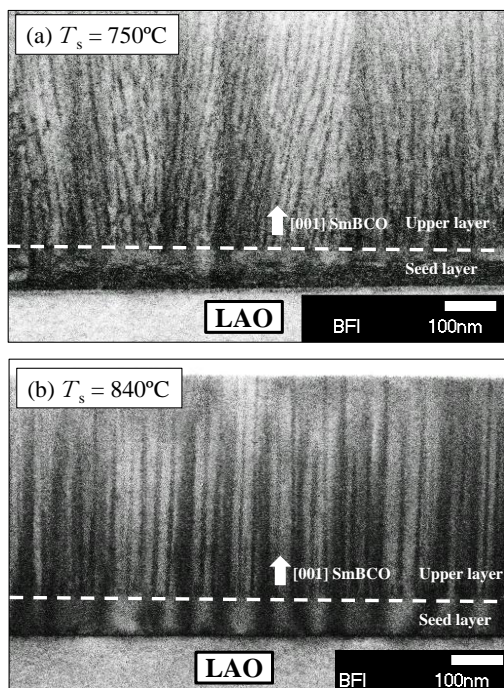


図3 BHO 添加 Sm123 超伝導薄膜の断面 TEM 像。(a) $T_s = 750^\circ\text{C}$ と (b) 840°C 試料。[雑誌論文③]

成長温度 (T_s) [°C]	750	840
直径 [nm]	5.7	8.5
数密度 [μm^{-2}]	2,300	1,440
形態	傾斜	直線

に自己組織化した。また、 T_s が低いほど数密度が高くなる傾向にあった。この傾向は他の BMO と RE123 材料の組み合わせでも同様である。さらに低温の 720°C で作製した試料では、直径 4 nm、数密度 3,000 / μm^2 が得られた[雑誌論文①]。この数密度は現時点で世界最高値である。ナノロッドの形態に注目すると、高 T_s では Sm123[001]方向に沿って直線状に成長しているのに対して、低 T_s では傾斜して成長していた。この形態の違いについては、自己組織化機構のシミュレーションの結果を交えて後述する。

最大の数密度が得られた 720°C 試料について超伝導特性を評価した結果を図4に示す。図には、超伝導特性において現時点で世界最高値であるヒューストン大のデータも示している。ヒューストン大は(Y, Gd)123 薄膜に 15 mol% (約 7 vol.%) もの BZO を添加して得られた値であるのに対して、本研究ではその半分以下の 3 vol.% で同程度の超伝導特性が得られた。これは、高数密度に成長し易い BHO 材料と 720°C という低い T_s の両方の影響によって、少ない添加量でも高密度にナノ

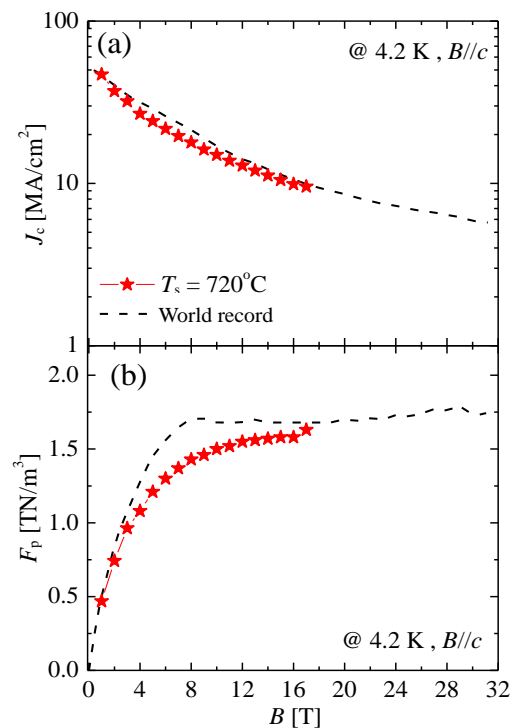


図4 720°C で作製した BHO 添加 Sm123 薄膜の磁場中における(a)臨界電流密度 J_c と(b)巨視的磁束ピン止め力 F_p 。[雑誌論文①]。現状の世界最高値[引用文献⑤]もプロットしている。

ロッドを成長させることができた結果である。高密度なナノロッドは高い磁場中であっても超伝導体中に侵入した量子化磁束を十分にピン止めできる。また、過剰な添加量は T_c の低下を招くが、本研究では 3 vol.% と添加量が比較的小さいため、 $T_c = 91.5$ K とほとんど低下することはなかった。これらの効果によって、図 4 のような高い超伝導特性が得られたと考えられる。

(2) 自己組織化機構の薄膜結晶成長シミュレーション

BMO ナノロッドの結晶核生成過程を明らかにするために、まず 2 次元 Monte Carlo シミュレーション(2D-MC)コードを開発した [雑誌論文②]。これによって、 T_s が低下すると BMO の結晶核生成頻度が高くなった結果数密度が増加すると言った実験結果と同じ傾向が得られた。

このコードを 3 次元に拡張した 3D-MC コードを開発した。図 5 に $T_s = 1,193$ K (920°C) の条件でシミュレーションした BMO 添加 RE123 薄膜の微細組織を示す。図(a)中において、見易さのために RE123 粒子は透明にしている。この図から、BMO 粒子 (赤) が寄り集まってナノロッドを形成していることがわかる。図(b)からナノロッドは直線状に成長しており、高 T_s で直線状に成長する実験結果を良く再現している。また、この数密度は実

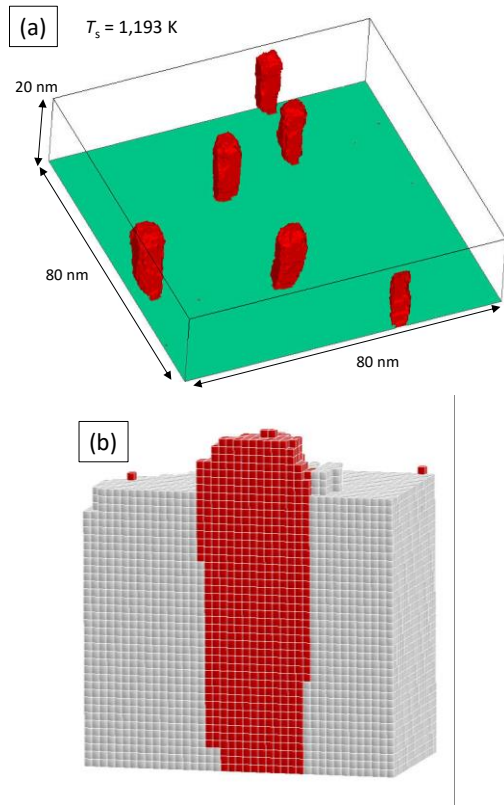


図 5 三次元 Monte Carlo 法でシミュレーションした BMO 添加 RE123 薄膜の微細組織。(a) RE123 粒子を透明にした鳥瞰図と (b) 一つのナノロッドを拡大した断面図。

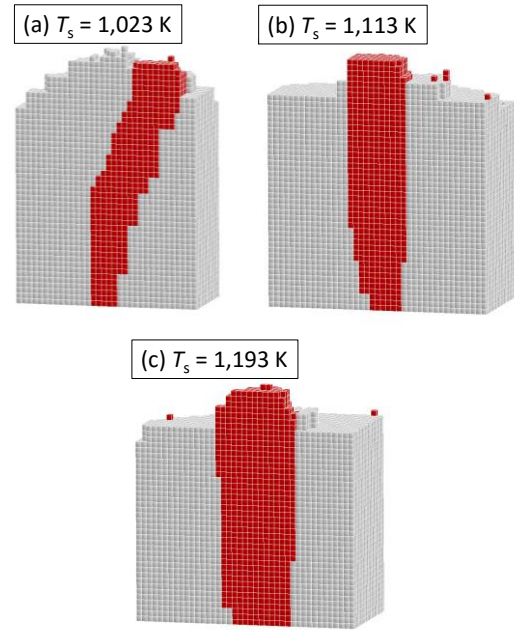


図 6 種々の T_s でシミュレーションした BMO ナノロッド。(a) $T_s = 1,023$ K (750°C)、(b) $T_s = 1,113$ K (840°C) と (c) $T_s = 1,193$ K (960°C)。

験結果の数密度とほぼ一致した。次に、様々な T_s で BMO の自己組織化をシミュレーションした結果を図 6 に示す。

図 6 から、低い T_s でナノロッドが曲がる (傾斜する)、実験結果と同様の傾向が見られた。このシミュレーション結果によって結晶成長過程を詳細に観察したところ、高い T_s ではナノロッドの数密度が低いためにナノロッド一本当たりの成長速度が速く、層状にステップフロー成長する RE123 によって取り囲まれる前に BMO の三次元島が形成される。その三次元島を RE123 層が覆うとその層状を拡散してきた BMO が三次元島に取り込まれ三次元島が成長するという上記の過程をくり返すことで直線状のナノロッドに自己組織化することが明らかになった。一方で低い T_s では、ナノロッドの数密度が高いためにナノロッド一本当たりの成長速度が遅く、RE123 層のステップフロー速度とほとんど同じである。その結果、BMO の三次元島に対してある一定の方向からステップフロー成長して来る RE123 層によってその方向に BMO 三次元島が成長出来ず、反対方向に BMO 粒子が優先的に取り込まれるために傾いて成長することが明らかになった。

T_s 以外にも成膜レートが BMO の自己組織化に影響を与える。そのため、様々な T_s と成膜レートの条件下で BMO の自己組織化をシミュレーションした。図 7 に T_s (横軸) と成膜レート (縦軸) に対するシミュレーションで得られたナノロッドの数密度とナノロッド形態の状態図を示す。図(a)から、 T_s が低く、成膜レートが高いほどナノロッド数密度が高くなる傾向が見られた。添加量は 3 vol.% 一定としているため、数密度の増加は直径の低下

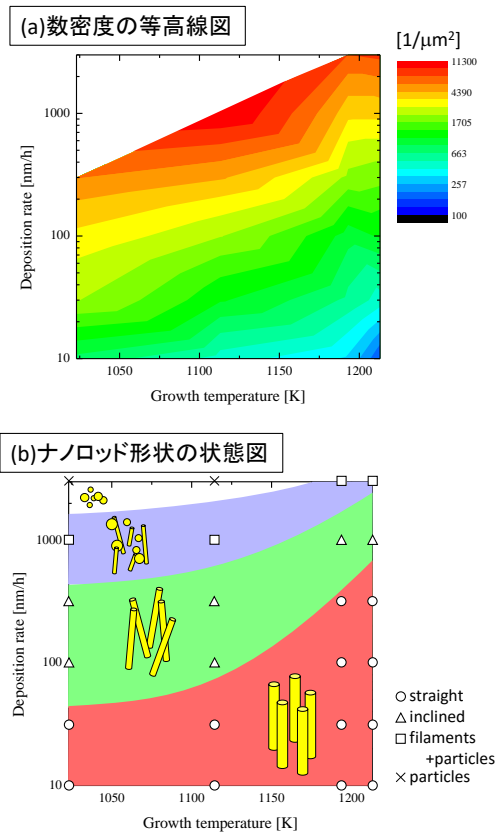


図7 種々の成長温度と成膜レートの下におけるシミュレーションで得られた (a) ナノロッドの数密度等高線図と (b) ナノロッド形態の状態図。

を意味する。図(b)示したナノロッド形態の状態図から、ナノロッドの形態は大きく4つに分けられる。 T_s が高く成膜レートが低い領域では直線状のナノロッドが成長し、それから T_s の低下と成膜レートの上昇に伴って、傾いたナノロッド、短いナノロッドとパーティクルそしてパーティクルへと形態が変化する。低い T_s かつ高い成膜レートではもはやナノロッド状に自己組織化することが出来ず、ナノサイズのパーティクルが分布している状態になる。この領域では数密度を定義出来ないため、図(a)では空白となっている。超伝導コイルへの応用を考えた場合、コイルの端部では様々な方向からの磁場が超伝導体に係るため、いろんな方向を向いたナノロッドか、ナノロッドと等方的なパーティクルが混在した形態が適していると考えられる。

以上から、様々な成膜条件に対する BMO の自己組織化形態を計算できるコードの開発に成功した。

(3) ナノ電極リソグラフィによる微細組織制御

超伝導体中に意図的に常伝導部分を入れるとその常伝導部分に量子化磁束線がピン止めされる。これは超伝導状態と常伝導状態の間に自由エネルギー密度の差があるためである。このエネルギー差は凝縮エネルギー密度と呼ばれ、 $\Delta G = \mu_0 H_c^2 / 2$ で表される。こ

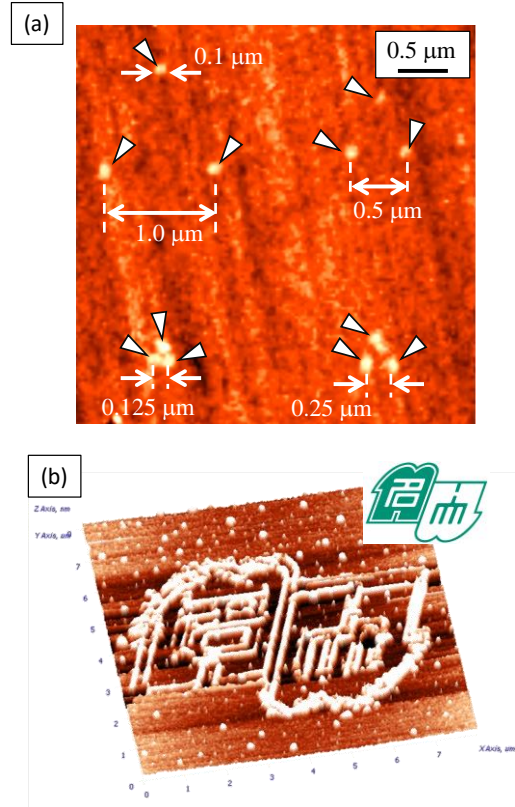


図8 Nb 薄膜に NEL で作製した酸化 Nb の例。(a) 点状酸化物を三角形に配置。(b) 名古屋大学のロゴマーク。一辺 8 μm の範囲に描画した。

こで H_c は超伝導の熱力学的臨界磁場である。量子化磁束線と常伝導部分の重なっている体積 V に ΔG をかけることで量子化磁束線に働くピンニングポテンシャルが求められる。

酸化 Nb は常伝導体であるため、磁束ピン止め点として作用する。そこで、ナノ電極リソグラフィ (NEL) を用いて Nb 超伝導薄膜の一部をナノサイズで酸化させ、磁束ピン止め点 (PC) を導入した。NEL ではナノサイズで酸化できるだけでなく、その酸化箇所を自由に設計できる。酸化 Nb は金属 Nb と比較して体積が大きいので、酸化した部分が局所的に盛り上がり、原子間力顕微鏡などでその配置を容易に観察出来る。図 8(a) に NEL によって Nb 薄膜を局所的に酸化させた例を示す。例では直径 100 nm 程度の点状で酸化 Nb を作製し、それを三角形に並べている。CAD 等で描画データを作成できるため図 8(b) のように自由に酸化物配置を設計できる。

この技術を用いて点状酸化 Nb を直径 D が 390~640 nm で一辺 1 μm の四角格子状に並べた Nb 薄膜を作製し、 D が超伝導特性に与える影響を評価した。図 9(a) に異なる D を持った Nb 薄膜の磁場中 J_c を示す。図には PC が導入されていない試料 (as-deposited) のデータも比較としてプロットされている。PC を持った試料は as-deposited と比較して J_c が向上した。直径が最大の $D = 640$ nm 試料が最も高い J_c を示したが、 D に対する明確な傾向は見られなかった。

図 9(b) に PC の直径 D と高さ h を示す。こ

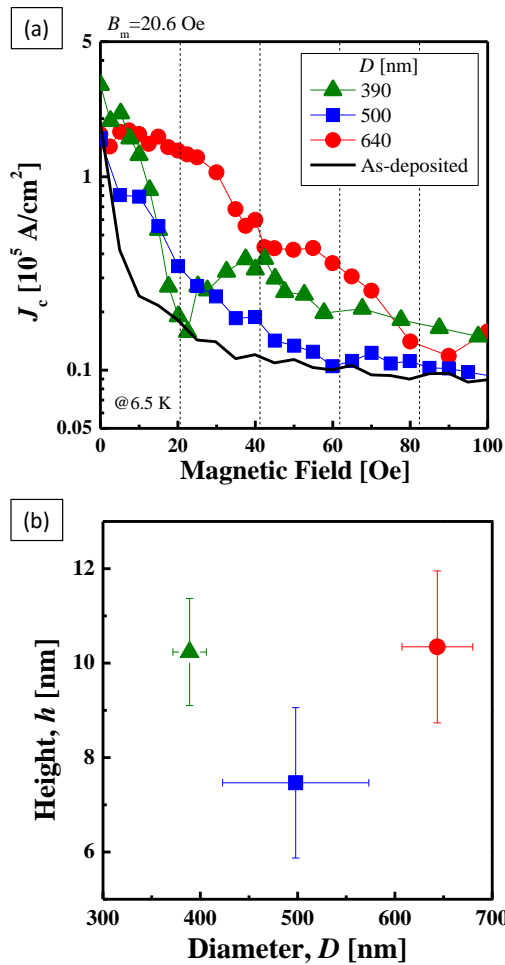


図9 サイズの異なる酸化 Nb による磁束ピン止め点を導入した Nb 薄膜の(a)磁場中臨界電流密度と(b)PCのサイズ。

ここで h は盛り上がっている酸化 Nb の高さである。図から、PC のサイズにばらつきがあることがわかる。金属 Nb に対する酸化 Nb の体積膨張率を $\gamma (> 1)$ と置くと、Nb 薄膜内部に生じた酸化 Nb の深さ d は、 $d = h/(\gamma-1) \propto h$ で求められる。図9の測定温度では量子化磁束線の直径 2ξ は 300 nm 程度であるので D より小さい。よって、 $V = \xi^2 \pi d \propto h$ である。これより、ピンニングポテンシャル $\Delta U = \Delta G \times V$ は h に比例することがわかる。図(b)から、 h のばらつきが大きいために ΔU の分布にもばらつきがあり、そのため D に対する明確な傾向が見られなかったと考えられる。PC のサイズ制御、特に h のばらつきを抑えることが今後の課題である。

以上の検討から、実験とシミュレーションの両方向から自己組織化機構の解明を行った。その結果、現時点で世界最高クラスの超伝導特性を示す RE123 超伝導薄膜が作製可能となった。

<引用文献>

① J. L. MacManus-Driscoll et al., Nature Mater., 3, 2004, 439-443

② H. Ohta et al., Nature Mater., 6, 2007, 129-134
 ③ T. Yoshimura, Y. Ichino et al., Physica C, 471, 2011, 947-950
 ④ Y. Ichino et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 928, 2006, 0928-GG14-17
 ⑤ A. Xu et al., APL Mater., 2, 2014, 046111

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 30 件)

① S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino et al., APL mater., 4, 2016, 016102, 査読有り
 DOI:dx.doi.org/10.1063/1.4939182
 ② Y. Ichino, Y. Yoshida et al, IEEE Trans. Appl. Supercond., 25, 2015, 6604506, 査読有り
 DOI:10.1109/TASC.2014.2385311
 ③ S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino et al., J. Phys.: Conference Series, 507, 2014, 022021, 査読有り
 DOI:10.1088/1742-6596/507/2/022021

[学会発表] (計 129 件)

① S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji, 24th International Conference on Magnet Technology, 2PoCD_09, Oct. 18-23, 2015, Seoul, Korea
 ② Y. Ichino, A. Tsuruta, S. Miura, Y. Yoshida, Applied Superconductivity Conference 2014, 3MPo2B-01, Aug. 10-15, Charlotte, USA
 ③ Y. Yoshida, S. Miura, A. Tsuruta, Y. Ichino et al., the 11th the European Conference on Applied Superconductivity, 2P-WT4-04, Sep. 15-19, 2013, Genova, Italy

6. 研究組織

(1)研究代表者

一野 祐亮 (ICHINO, Yusuke)
 名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授
 研究者番号：90377812

(2)連携研究者

吉田 隆 (YOSHIDA, Yutaka)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20314049

(3)研究協力者

鶴田 彰宏 (TSURUTA, Akihiro)
 三浦 俊 (MIURA, Shun)
 中村 貞治 (NAKAMURA, Joji)