

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390054

研究課題名(和文)人工ピンの分子ドーピングと結晶化制御による高性能超伝導薄膜ナノエンジニアリング

研究課題名(英文) Nano engineering of superconducting thin films with high-performance by chemical doping of APC and controlling of the crystallization

研究代表者

喜多 隆介 (Kita, Ryusuke)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：90303528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素フリーMOD法を用いたケミカルドーピング法による超伝導薄膜形成において、Zrを5wt%添加すること及び、2ステップ熱処理により磁場中の超伝導臨界電流輸送特性が向上した。Zrを添加した超伝導薄膜中にBaZrO₃ナノ粒子が形成されていることを高分解能透過型電子顕微鏡観察により確認した。超伝導薄膜を形成する希土類元素を2つ以上混晶化した(Gd,Dy)BCO、(Gd,Eu)BCO、および(Gd,Ho,Sm)BCO薄膜は、GdBCOのみと比べて高い臨界電流密度特性を示すことが分かった。また、GdBCO薄膜にHoを5mol%添加した薄膜において、臨界電流密度が向上することが分かった。

研究成果の概要(英文)：We have successfully fabricated 5 mol% Zr-doped superconducting thin films with improved critical current density in magnetic fields by chemical engineering technique using metal-organic deposition without fluorine-free splitting and thermal treatment with double steps. BaZrO₃ nanoparticles were confirmed in the Zr-doped superconducting films by high-resolution transmission electron microscopy. The GdBCO films with mixed Rare earth elements such as Eu, Dy, Sm, Ho showed improved Jc-B properties compared to the pure films. 5-mol%-Ho-doped GdBCO films also showed high Jc-B performance.

研究分野：超伝導体薄膜材料

キーワード：酸化物高温超伝導体 薄膜 有機金属塗布法 人工ピンニングセンター

1. 研究開始当初の背景

(1) 超伝導ケーブル用 REBCO 薄膜線材の開発に関して多くの研究が精力的になされている。近年、超伝導薄膜における超伝導電流輸送特性向上には、超伝導薄膜中に侵入した磁束量子を捕捉するための人工ピンニングセンター (APC) を導入することが有効であることが報告されている。

(2) REBCO 薄膜線材用超伝導薄膜形成技術としては、レーザ蒸着などの気相法と、有機金属塗布法 (Metal Organic Deposition: MOD 法) が主として研究されている。これらの中でも MOD 法は低コストで量産化に適していることから次世代超伝導薄膜線材プロセスとして最も有望とされている。しかしながら、MOD 法における APC 形成については、研究例がほとんど無い。超伝導電流輸送特性向上には、磁束量子を効率的に捕捉する必要があり、そのためには APC として働くナノ粒子の大きさや密度の制御が不可欠となる。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではこれまでの研究で明らかとなった Zr が APC の形成に大きな効果を示したという知見を基に、超伝導相とナノ APC 相の 2 相を結晶化制御する新規手法およびその結晶化メカニズムを明らかにする。

(2) APC 解明と APC 形成の精密制御のため、超伝導相とナノ APC 相の 2 相を結晶化制御する新規手法を検討し、さらにその結晶化メカニズムを薄膜断面組織の透過電子顕微鏡による高分解能観察により明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 添加する APC 原料濃度や熱処理パラメータが APC 形成に及ぼす影響について検討し、最適な 2 ステップ熱処理プロセスを構築する。APC のサイズと密度を低温と高温保持の 2 ステップ熱処理により制御することを検討する。添加する Zr 濃度が超伝導相の結晶化および超伝導特性に及ぼす影響について調べる。

(2) APC 結晶化のための熱処理プロセス条件を基に、高分解能透過電子顕微鏡を用いて、超伝導相・人工ピン相の 2 相結晶化過程について試料の加熱途中で急冷して観察する方法を用い微細構造観察を行なう。

(3) APC 導入に適した超伝導母相について明らかにするために、超伝導薄膜中の希土類元素を 2 種類以上とした希土類混晶化超伝導薄膜について最適な希土類元素について調べる。

4. 研究成果

(1) これまでの研究成果を基にしたフッ素フリー MOD 法を用いたケミカルドーピングによる超伝導薄膜のエンジニアリング技術により、超伝導薄膜中へ Zr を APC として導入する際の、Zr 原料溶液濃度について検討し、Zr 溶液濃度は 5wt% が適していることが分かった。Zr 添加 GdBCO 薄膜形成における 2 ステップ熱処理パラメータについて検討した結果、第 1 ステップを 550 °C とすることにより、磁場中の超伝導臨界電流輸送特性が向上し、人工ピン形成に有効であることが分かった。また、Zr を添加した膜を高分解能透過型電子顕微鏡観察した結果、超伝導薄膜中に、BaZrO₃ ナノ粒子が形成されていることを確認した。

(2) 超伝導薄膜を形成する希土類元素を 2 つ以上混晶化した (Gd, Dy)BCO と (Gd, Eu)BCO した薄膜とすることにより、GdBCO のみと比べて超伝導特性が著しく向上することを見出した。特に、Gd:RE の比率が特定の場合にのみ大きな効果があることを明らかにした。また、GdBCO 薄膜に Ho を 5mol% 添加することにより、表面性や結晶性が改善され、超伝導特性が向上することが明らかとなった。

(3) (Gd, Ho)BCO 薄膜にさらに希土類元素を 1 種添加した 3 元希土類混晶化効果について検討し、(Gd, Ho, Sm)BCO において高い臨界電流密度および磁場中特性が得られ易いことことがわかった。また、(Gd, Ho)BCO に La を 3mol% 添加した薄膜において、結晶性の向上および表面平坦性の向上に効果があることを明らかにし、臨界電流密度が約 2 倍に向上する特性が得られることがわかった。

(4) 超伝導薄膜の新規厚膜化プロセスとして、従来 MOD 法に溶液層を加えた液相アシスト MOD 法を検討し、臨界電流密度特性を維持したまま、超伝導層の約 2 倍の厚膜化に成功した。

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 3 件)

Effect of Holmium doping on the critical current density in GdBa₂Cu₃O_y films fabricated by meta-organic deposition using Fluorine-Free solutions, H. Suzuki, R. Kita, H. Kubo, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, *Physics Procedia*65 (2015) 133-136. 査読有

Effect of Zr addition on the superconducting properties and microstructure of MOD-GdBCO films using fluorine-free solutions, H. Suzuki, R. Kita, Y. Otsu, O. Miura, K.

Yamada, K. Kaneko, Physics Procedia 58C(2014) 162-165. 査読有

Influences of calcination temperature on growth and superconducting properties of $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films fabricated by fluorine-free metal organic deposition method, K. Yamada, K. Kaneko, Y. Yoshida, T. Nishiyama, R. Teranishi, K. Suzuki, M. Ito, O. Miura, R. Kita, Micron 50 (2013) 44-50. 査読有

〔学会発表〕(計 17 件)
国際会議

Fabrication of $GdBa_2Cu_3O_y$ films by Liquid-Phase Assisted MOD technique, Y. Okabe, Y. Yoshikawa, R. Kita, H. Kubo, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, 28th International Symposium on Superconductivity, 2015 年 11 月 16 日, タワーホール船堀(東京).

Increasing the film thickness of $GdBa_2Cu_3O_y$ films by Liquid-Phase Assisted MOD technique, Y. Yoshikawa, Y. Okabe, R. Kita, H. Kubo, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, 28th International Symposium on Superconductivity, 2015 年 11 月 16 日, タワーホール船堀(東京).

Effect of Ho Addition On The Fabrication of MOD- GdBCO Films Using Fluorine-Free MOD Method, H. Suzuki, R. Kita, H. Kubo, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, 27th International Symposium on Superconductivity, 2014 年 11 月 26 日, タワーホール船堀(東京).

Systematic study of BaHfO₃-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\square}$ films, P. Mele, S. Saini, T. Horide, K. Matsumoto, S. Awaji, Y. Yoshida, R. Kita, 26th International Symposium on Superconductivity, 2013 年 11 月 19 日, タワーホール船堀(東京).

Effect of Zr addition on the superconducting properties and microstructure of MOD-GdBCO films using fluorine-free solutions, H. Suzuki, R. Kita, Y. Otsu, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, 26th International Symposium on Superconductivity, 2013 年 11 月 19 日, タワーホール船堀(東京).

国内会議

液相アシスト MOD 法を用いた超伝導薄

膜の厚膜化検討, 岡部泰大, 喜多隆介, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 76 回応用物理学会学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場(名古屋).

フッ素フリー-MOD-REBCO 膜形成における La 添加効果, 鍋島翔太, 喜多隆介, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 76 回応用物理学会学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場(名古屋).

フッ素フリー-MOD 法を用いた (Gd,Ho,RE)BCO 混晶膜の形成, 富山大, 喜多隆介, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 76 回応用物理学会学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場(名古屋).

液相アシスト MOD 法を用いた GdBCO 薄膜の厚膜化における成長条件の検討, 由川裕太, 喜多隆介, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 76 回応用物理学会学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場(名古屋).

金属オクチル酸塩を用いたフッ素フリー-MOD 法による (Gd,Dy)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の作製, 山内亮平, 喜多隆介, 大津陽一, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道).

フッ素フリー-MOD 法による Gd 系超伝導薄膜への RE 混晶化効果, 廣岡健太, 喜多隆介, 大津陽一, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道).

MOD 膜を用いた液相 - 固相成長法による薄膜の作製, 片柳聡史, 喜多隆介, 大津陽一, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道).

フッ素フリー-MOD-GdBCO 膜形成における Ho 添加濃度依存性, 鈴木寛, 喜多隆介, 大津陽一, 久保勇人, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道).

MOD-GdBCO 薄膜形成における酸素分圧依存性, 加藤 哲平, 喜多隆介, 大津陽一, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第 73 回応用物理学会学術講演会,

2013年9月18日, 同志社大学(京都).

フッ素フリーMOD法によるGd系超伝導薄膜へのEu混晶化とZr添加効果, 廣岡健太, 喜多隆介, 大津陽一, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第73回応用物理学会学術講演会, 2013年9月18日, 同志社大学(京都).

フッ素フリーMOD-GdBCO膜形成におけるZr添加濃度依存性, 鈴木寛, 喜多隆介, 大羽規介, 大津陽一, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 第73回応用物理学会学術講演会, 2013年9月18日, 同志社大学(京都).

フッ素フリーMOD-GdBCO膜におけるZr添加効果, 大羽規介, 喜多隆介, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, 60回応用物理学関係連合講演会, 2013年3月27日, 神奈川大学(神奈川).

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

喜多 隆介(KITA RYUSUKE)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 90303528

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

三浦 大介(MIURA OSUKE)

首都大学東京・都市教養学部・教授

研究者番号: 50281241

山田 和宏(KAZUHIRO YAMADA)

九州大学工学研究院・技術職員

研究者番号: 90380609