

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560009

研究課題名（和文）ケミカルドーピング法を用いた超伝導薄膜のナノエンジニアリング

研究課題名（英文）Nano-engineering of superconducting thin films by chemical-doping method

研究代表者

喜多 隆介 (KITA RYUSUKE)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：90303528

研究成果の概要（和文）：

Zr をケミカルドーピングした有機金属原料溶液を用いた有機金属塗布法（MOD 法）により数 nm サイズの絶縁性ナノ粒子を含む Gd 系超伝導薄膜の形成に成功した。このナノ粒子ドーピング超伝導薄膜は磁場中で高い臨界電流密度特性を示した。また、MOD 法により約 3nm の絶縁性ナノアイランドを形成した表面装飾基板上に、MOD 法により形成した超伝導薄膜は、臨界電流密度 100 万 A/cm² 以上を示し、印加磁場 1T 以上で臨界電流密度が向上することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have successfully fabricated Gd-system superconducting thin films with insulating nanoparticles of 3nm by a metal-organic deposition technique using metal-organic coating solutions which zirconium was chemically doped. The superconducting thin films with nanoparticles showed high critical density performance in magnetic fields. Furthermore, it was found that the MOD-superconducting thin films grown on the surface-decorated substrates with 3nm-high insulating nanoislands indicate the critical density of over 1MA/cm² and improved critical density characteristic in magnetic fields above 1T.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
23 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
24 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：応用物性・結晶工学

1. 研究開始当初の背景

(1) エネルギー・環境問題解決の手段として超伝導ケーブル用超伝導薄膜線材の研究

究が広く行われている。その中で、超伝導薄膜形成手法として有機金属塗布法（MOD 法）は量産化に適している手法として有望視さ

れていた。

(2) 超伝導薄膜における超伝導電流輸送特性向上には、超伝導薄膜中に磁束量子を補足するためのナノサイズの非超伝導相、いわゆる人工ピニングセンター (APC) を導入することが極めて有効であることが、本申請者らのグループを含め相次いで報告されていた。しかしながら、MOD 法を用いた超伝導薄膜形成におけるナノ組織形成についてはほとんど報告例がない。

2. 研究の目的

(1) 有機金属塗布法をベースとしたケミカルドーピング手法を用いたナノエンジニアリング法により、APC ナノ粒子の導入を可能とする高機能超伝導薄膜形成プロセスを開発する。

(2) MOD 法を用いた表面装飾基板法により超伝導薄膜中に APC を導入する手法を開発する。

(3) 超伝導薄膜形成プロセスにおいてこれまで未解明であったナノ構造結晶化メカニズムについて解明する。

3. 研究の方法

(1) 有機金属塗布溶液中に、APC ナノ粒子形成のため、Zr をケミカルにドーピングした溶液を用い、塗布・仮焼を行った後、超低酸素分圧 MOD プロセスにより APC 導入超伝導薄膜を形成する。

(2) MOD 法により BaZrO₃ ナノアイランドを基板表面に形成し、この上に MOD 法により超伝導薄膜を形成することにより、ナノアイランドを APC として機能させた高機能超伝導薄膜を形成する。

(3) 透過型電子顕微鏡法を用いて、上記 MOD 薄膜を観察することにより APC 形成プロセスや MOD 膜の非晶質前駆体から超伝導相への結晶化メカニズムを解明する。

4. 研究成果

(1) 超伝導薄膜導入に適した人工ピニングセンター (APC) 材料について検討し、Ba₃Cu₃In₄O₁₂ および BaTbO₃ が超伝導相中において極めて安定であり、磁場中臨界電流密度向上に効果があることを明らかにした。この知見を基に薄膜中の MOD 法により In を 1mol% ドープした MOD-GdBa₂Cu₃O_y (GdBCO) 薄膜を作製した。その結果、In ドープにより、磁場中で J_c 特性が向上することが明らかとなった。

(2) 基板表面修飾化法を用いて APC の導入を検討した。LaAlO₃ (100) 単結晶基板上に有機金属塗布法 (MOD 法) により BaZrO₃ (BZO) 用有機金属塗布溶液を用いて平均密度 10 個 / m²、大きさ約 100nm、高さ約 3nm のナノアイランドの形成に成功した。この BZO ナノアイランドを形成した LaAlO₃ 基板上に、

MOD-GdBCO 超伝導薄膜を形成した。その結果、ゼロ磁場中では、臨界電流密度 1 MA/cm² 以上を示し、かつ、印加磁場 1T 以上で磁場中臨界電流密度が向上した。

(3) Zr を含む有機金属塗布溶液を用いて、超伝導相中に Zr を添加した Gd 系超伝導薄膜を作製した。この薄膜は磁場中臨界電流特性が無添加のものに比べて飛躍的に向上することが明らかとなった。透過画家電子顕微鏡によりこの薄膜の断面微細構造を観察した結果、超伝導薄膜中に BZO ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった。この結果は、超伝導膜中の BZO ナノ粒子が APC として働いたため磁場中臨界電流特性が向上したと考えられる。超伝導相の結晶化挙動について観察した結果、BZO は 600°C 程度の低温で結晶化し、超伝導相は基板直上から、基板に平行方法に結晶化・成長していることが観察された。

以上本研究の提案した手法により超伝導薄膜の応用目的にマッチした最適な APC 構造・分布の設計が可能であることが明らかとなった。

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 13 件)

- ① M. Ito, R. Kita, S. Kubota, K. Shima, N. Kashima, T. Watanabe, S. Nagaya, T. Kato, Fabrication of Buffer Layers by Metal-Organic Deposition using 2-ethylhexanates, *Physics Procedia* 27(2012)224-227. 査読有
- ② T. Matsumoto, O. Miura, M. Ito, R. Kita, Flux pinning properties of REBa₂Cu₃O_y films fabricated by a metal-organic deposition using metal-naphthenates and 2-ethylhexanates, *Physics Procedia* 36 (2012) 649-654. 査読有
- ③ R. Kita, K. Suzuki, T. Takeuchi, T. Iwasa, O. Miura, Y. Ichino, T. Yoshimura, Y. Yoshida, K. Yamada, K. Kaneko, Stable barium compounds in YBa₂Cu₃O_y superconductors, *A. Ichinose, Physica C* 471 (2011) 859-862. 査読有
- ④ T. Nakamura, R. Kita, S. Kawabata, O. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, Influence of coating solutions on the fabrication of REBa₂Cu₃O_y (RE = Gd and Sm, Eu, Gd) films by Fluorine-free MOD, *Modern Phys. Lett. B* 24(2010) 1165-1172. 査読有
- ⑤ R. Kita, S. Nakamura, K. Sakimoto, T. Nakamura, O. Miura, K. Matsumoto, P.

Mele, K. Yamada, K. Kaneko, A. Ichinose, Effects of indium doping on the superconducting properties of YBa₂Cu₃O_y sintered compounds and thin films, Physica C470 (2010)1198-1200.査読有

[学会発表] (計 29 件)

国際会議

- ① Surface decoration with BaZrO₃ and La₂Zr₂O₇ nanoislands for enhancing pinning properties in GdBCO films by metal-organic deposition, R. Kita, K. Kuroda, O. Miura, K. Yamada, K. Kaneko, 2012. 12. 4, 25th International Symposium on Superconductivity, タワーホール船堀, 東京.
- ② K. Yamada, K. Kaneko, Y. Yoshida, R. Teranishi, K. Suzuki, M. Ito, O. Miura, R. Kita, Influence of calcination temperature on growth of GdBa₂Cu₃O_y fabricated by F-free MOD, 24th International Symposium on Superconductivity, 2011 年 10 月 25 日, タワーホール船堀, 東京.
- ③ O. Miura, R. Kita, Flux pinning properties of GdBa₂Cu₃O_y films by a metal-organic deposition using metal-naphthenates and metal octhenates, 23th International Symposium on Superconductivity, 2010 年 11 月 2 日, つくば国際会議場, つくば市.

国内会議

- ① 大羽規介, 喜多隆介, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治, フッ素フリーMOD-GdBCO 膜における Zr 添加効果, 第 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) .
- ② 山田和広, 金子賢治, 寺西亮, 吉野純平, 三浦大介, 喜多隆介, 有機金属塗布法により作製された GdBa₂Cu₃O_y 薄膜の微構造・組成解析, 第 54 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会, 2012 年 11 月 10 日, 別府・豊泉荘 (大分)
- ③ 大羽規介, 喜多隆介, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治 Zr 添加 MOD-GdBCO 膜の焼成プロファイルの検討, (第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学 (徳島) .
- ④ 竹内稔晃, 喜多隆介, 三浦大介, 山田和広, 金子賢治 裝飾基板上への MOD-GdBCO 膜形成の検討, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 1 日, 山形大学 (山形) .
- ⑤ 咲本健太, 喜多隆介, 岩佐俊彦, 三浦大介, 一瀬 中, 山田和広, 金子賢治, 堀井 滋, フッ素フリーMOD-GdBCO 超伝導薄膜への In 添加効果, 第 71 回応用物理学学会学術講

演会, 2010 年 9 月 15 日, 長崎大学 (長崎) .

[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・創造科学技術大学院・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・准教授

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