

分子ドーピングを用いたナノ人工ピン制御による磁束捕捉特性解明と高機能超伝導膜実現

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2021-03-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 喜多, 隆介 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/00028028

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06346

研究課題名（和文）分子ドーピングを用いたナノ人工ピン制御による磁束捕捉特性解明と高機能超伝導膜実現

研究課題名（英文）Study on the magnetic flux trapping and high-quality superconducting films by controlling artificial pinning centers using molecular doping

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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、有機金属を分子ドーピングした非晶質薄膜を独自の超低酸素分圧プロセスを用いて、サイズ・密度を制御したナノ人工ピンを超伝導薄膜中に形成する独創的手法を開発した。これにより、高い臨界電流輸送能力を有する超伝導薄膜材料を実現するとともに、薄膜形成過程、及び酸化物高温超伝導薄膜におけるナノ人工ピンと磁束量子との相互作用について解明する研究を行った。特に、溶液中のテトラキスZr分子の添加により、薄膜の結晶成長が促進され表面性が向上し、またナノ人工ピン形成により臨界電流密度特性が大きく向上した。更に、HfとLaの共ドーピングにより低磁場から高磁場までのピンニング特性の向上に効果があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果により、高い磁場中臨界電流密度を有する高機能酸化物高温超伝導薄膜を実現することが可能となった。これにより、大電力を超低損失で輸送できる超伝導ケーブルの実用化に大きく寄与することが可能となった。更にこの技術を基に、グローバルな超伝導ケーブルネットワークを構築することにより、低炭素社会の実現や二酸化炭素排出の無い社会の実現に貢献できることが期待される。また、次世代医療分野への応用も可能となる。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the fabricating process of high-temperature superconducting thin films with high-performance critical current density by controlling the size and density of artificial pinning centers using the crystallization of amorphous thin films under extremely-low oxygen pressure. The formation process of high-temperature superconducting thin films and the interaction between artificial pinning centers and magnetic quantum fluxes have been studied. As a result, the critical current density property of the high-temperature superconducting films was enhanced by the improvement on the crystal growth and surface flatness by tetrakis Zr molecule doping into the coating solution to fabricate the films. Furthermore the pinning property the high-temperature superconducting thin films in the magnetic fields ranging from low to high magnetic field was increased by simultaneous doping of Hf and La.

研究分野：超伝導薄膜材料

キーワード：高温超伝導 超伝導薄膜 臨界電流密度 人工ピンニングセンター 分子ドーピング 有機金属塗布法

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO) 薄膜材料は、超低損失で大電流を輸送可能なため、エネルギー・環境問題解決のための有力な手段となる。そのため、日米を中心に超伝導電流輸送特性向上に関して多くの研究が精力的になされている。REBCO 薄膜形成技術としては、レーザー蒸着等の気相法と、有機金属塗布法 (Metal Organic Deposition: MOD 法) が研究の中心である。特に MOD 法は有機金属原料溶液を塗布・熱処理して薄膜を作製する簡易な方法で量産化に適しており研究例も多い。研究代表者はこれまで、ジメチルヘキサン酸金属塩を塗布原料として用いることにより、高い臨界電流特性を有する高品質の超伝導膜が作製できることを世界で初めて明らかにした。

第2種超伝導体である REBCO 超伝導体には量子磁束が侵入する。これにはローレンツ力が働き磁束が運動するため、電界が発生しエネルギー損失が生じる。したがって、超伝導薄膜に大電流を流すためには量子磁束を固定する必要がある。近年、量子磁束の大きさに近いナノサイズの非超伝導相 (5-20nm)、いわゆる人工ピンニングセンター (人工ピン) の導入が量子磁束を効率的に捕捉し、その運動抑止に極めて有効であること、さらに人工ピン材料によって量子磁束捕捉特性が大きく異なることが研究代表者を含め相次ぎ報告されている。すなわち、量子磁束をピン止めするための非超伝導相である人工ピン相をナノレベルで制御し、超伝導相中に導入することが超伝導薄膜電流輸送特性を向上させるための key であることが明らかとなってきた。

2. 研究の目的

本研究では、工学応用上不可欠である超伝導臨界電流を飛躍的に向上させるため、どのような「材料」の人工ピンを、どの程度薄膜中にドーピングすれば、量子磁束捕捉力が最も向上するのかについて明らかにすること、またこれらの人工ピンをドーピングした超伝導薄膜における磁束捕捉特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、酸化物高温超伝導薄膜の形成方法として、有機金属塗布法 (MOD 法) を用い、本研究独自の超低酸素分圧熱処理プロセス (図1) により超伝導薄膜を非晶質状態から結晶化させる本研究独自のプロセスを用いた。このプロセスは酸素ガス分圧が 2ppm 以下の高純度窒素ガスを用いていることが特徴である。超伝導体薄膜形成用原料としては研究代表者が開発したジメチルヘキサン酸 Gd、Ba および Cu 塩をトルエンに溶解した塗布溶液を用いた。また、人工ピン材料として、主に本研究独自のジメチルヘキサン酸 Zr やテトラキス Zr をドーピング原料として用い、これを GdBCO 超伝導体薄膜形成溶液に分子レベルでドーピングし塗布原料とし、分子ドーピング GdBCO 超伝導薄膜を形成した (膜厚は 0.30 μm 程度)。また、Zr 以外の元素として、ジメチルヘキサン酸 La ドーピング及び Zr 及び La の共ドーピング効果、及びテトラキス Hf ドーピングについても検討を行った。得られた超伝導薄膜は XRD により結晶相の評価、SEM/AFM により薄膜表面性の評価、また SQUID を用いて臨界電流-磁場特性 (J_c -B 特性) について評価を行った。

4. 研究成果

図2に La 添加 GdBCO 薄膜の XRD パターンの La ドーピング量依存性を示す。pure (無添加) 膜と比べて、La 添加量が 1mol% の場合、GdBCO 超伝導相のピークが増大している事が分かる。これは La 添加により超伝導相の結晶成長が促進されていることを示して

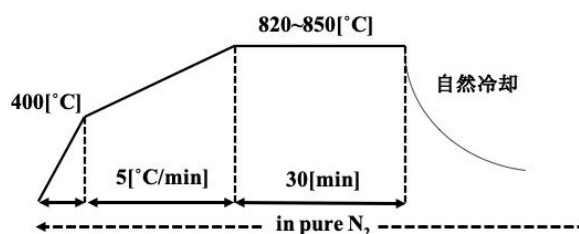


図1 超低酸素分圧熱処理プロセス

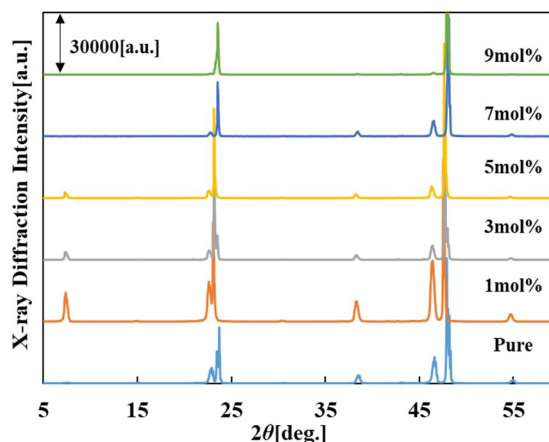


図2 La 添加 GdBCO 薄膜の XRD パターン

いる。しかし、9mol%以上の添加量では超伝導相の結晶化は見られなかった。これは添加した La により La を含む酸化物が生成されたため結晶化が阻害されたためと考えられる。本研究では、Eu など希土類の添加により同様の超伝導相の結晶成長が促進された結果も得られた。

次に、この La 添加 GdBCO 膜の磁場中臨界電流密度特性 (J_c -B) 特性を図3に示す。Pure 膜と比べて La 添加により自己磁場(磁場を印加しない場合)での臨界電流密度 J_c が向上していることが分かる。さらに磁場中での J_c の向上も見られている。この理由は、La 添加により超伝導相中にピンニングセンターが形成されたためであると考えられる。

すなわち、第2種超伝導体である酸化物高温超伝導体には磁束が侵入するが、ローレンツ力により侵入した磁束が運動することにより電界が発生する。これにより磁場中の臨界電流は急激に低下する。しかし、この低下は、侵入した磁束を人工的に導入したピンニングセンター (APC) によって固定することによりこの低下を抑制することができ、この APC が La 添加により形成されたものと推測される。

図4にジメチルヘキサ酸 Zr 塩 (2MH-Zr) 添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性について示す。特に 2 mol% 及び 3mol% の 2MH-Zr の添加により、Pure 膜と比べて J_c 及び J_c -B 特性の大幅な向上が見られた。この理由は、次の様に考えられる。

図5に、この 2MH-Zr 添加 GdBCO 薄膜の表面 SEM 像を示す。2mol% 及び 3mol% Zr 添加膜の表面には pure 膜と比べて多数の析出物が見られるものの、母相である GdBCO 相は密に詰まっている様子が観察される。この表面性の向上が超伝導結合性(クーパ対波動関数の重なり状態)の向上に繋がったためと考えられる。また、 J_c -B 特性の結果は、この膜表面に見られる析出物は J_c -B 特性へは悪影響を及ぼさないことを示している。一方、0.5mol% と 1.0mol% Zr 添加膜においては、膜表面には比較的大きな空隙が見られる。この原因はまだ明らかとなっていないが、この表面性の低下が J_c の低下の原因と推測される。

次に新規 APC 形成用分子ドーピング原料として検討したテトラキス Zr 添加について示す。図6にテトラキス Zr の分子構造を示す。このテトラキス Zr を GdBCO 形成用塗布溶液

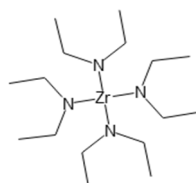


図6 テトラキス Zr の分子構造

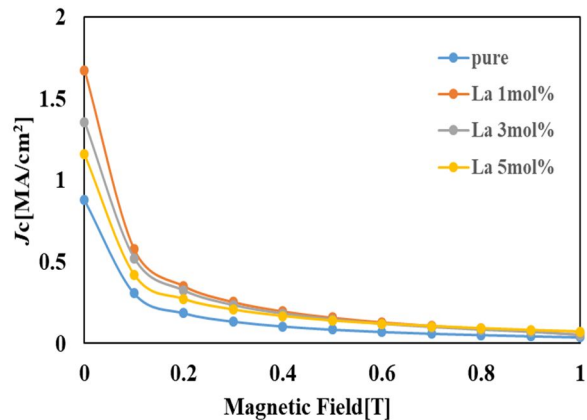


図3 La 添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性

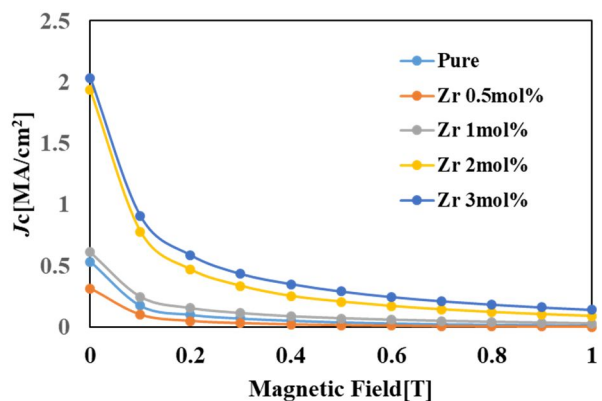


図4 2MH-Zr 添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性

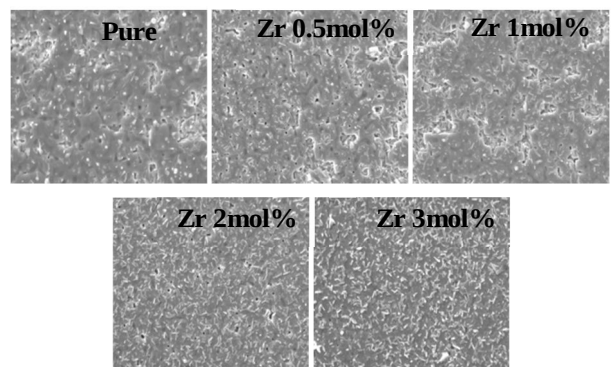


図5 2MH-Zr 添加 GdBCO 薄膜の表面 SEM 像

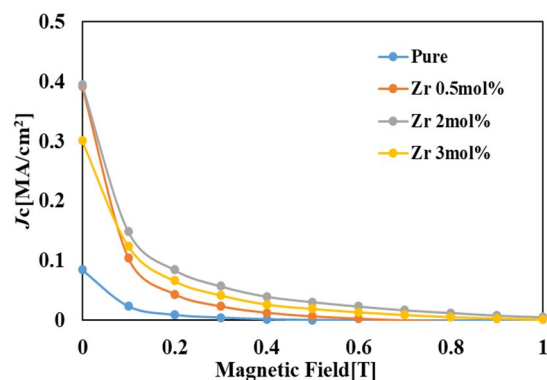


図7 テトラキス Zr 添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性

に分子ドーピングした溶液を用いて Zr 添加 GdBCO 薄膜を形成した。

図 7 にテトラキス Zr 添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性を示す。Zr ドーピングにより、 J_c -B 特性の向上に大きな効果があることが分かった。これは、Zr 添加により GdBCO 薄膜中に APC が形成されたものと推測される。APC としては、超伝導相中で安定な $BaZrO_3$ が考えられるが、今後詳細な分析が必要である。

Ox-La 及びテトラキス Zr 各単体の添加は J_c -B 特性の改善に効果があることが明らかとなったので、これを基により高い J_c -B 特性を目指して、La 及びテトラキス Zr 共添加について検討を行った。図 8 に La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の XRD パターンを示す。La 添加量は La 添加の効果が顕著に見られた 1mol% に固定して実験を行った。データのバラツキが若干見られるが Zr 添加により XRD ピーク強度が向上する傾向が見られる。図 9 に La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の表面 SEM 像を示す。La 及びテトラキス Zr 共添加により pure 膜と比べて大きな空隙が減少し、表面が密に詰まっている様子が観察される。

図 10 に La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性を示す。Zr 添加量が 0.5mol% では pure 膜と同じ特性を示したが、添加量が増加するにつれて自己磁場 J_c 値及び J_c -B 特性が大きく改善されることが分かった。特に自己磁場 J_c 値は Zr1.0mol% 添加により pure 膜の $1.0\text{MA}/\text{cm}^2$ から $4.8\text{MA}/\text{cm}^2$ へと約 5 倍に向上し、La 及びテトラキス Zr 共添加が J_c -B 特性改善に大きな効果があることが分かった。

本研究では、分子ドーピング用新規 APC 材料として、Hf についても検討した。Hf は Zr と同様、 $BaHfO_3$ を超伝導相中に APC として形成する材料として期待される。図 11 にテトラキス Hf を添加した GdBCO 薄膜のピンニング力 (F_p) の磁場依存性を示す。 F_p は J_c と B の積により算出され、どの磁界で臨界電流密度が最も大きくなるかを示している。また、ピンニング力が最も有効となる磁界はどれくらいかを示す指標となる。この結果から、Hf 添加により無添加膜と比べて F_p が向上することが分かった。また F_p のピークが高磁場側にシフトする事が明らかとなった。これは Hf が高磁場で有効なピンとして働くことを示している。

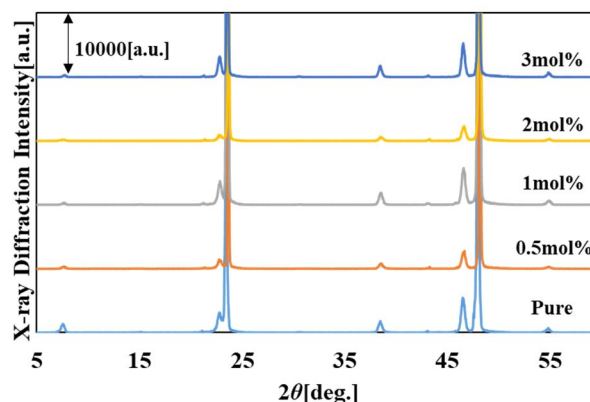


図 8 La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の XRD パターン

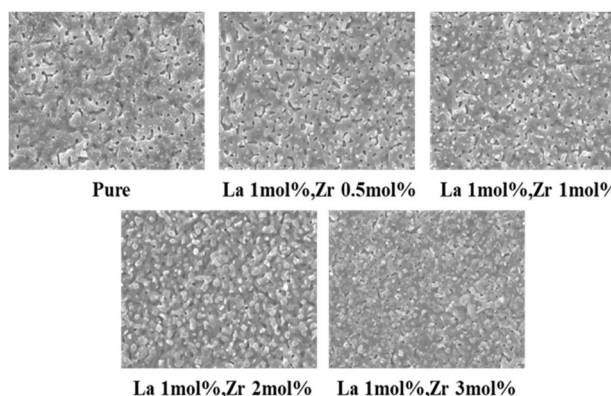


図 9 La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の表面 SEM 像

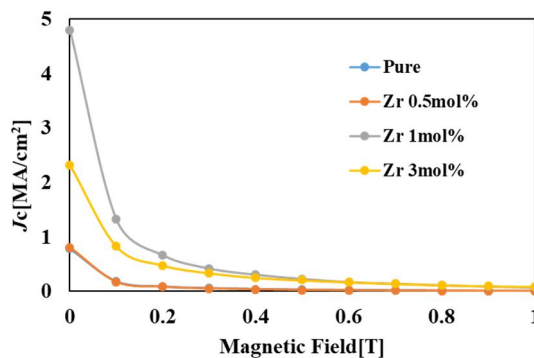


図 10 La 及びテトラキス Zr 共添加 GdBCO 薄膜の J_c -B 特性

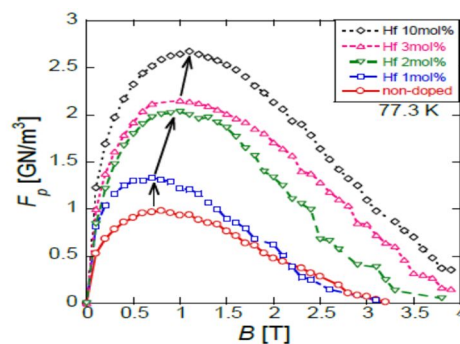


図 11 テトラキス Hf を添加した GdBCO 薄膜の F_p -B 特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoya Horide, Sho Nagao, Ryosuke Izutsu, Manabu Ishimaru, Ryusuke Kita, Kaname Matsumoto	4. 巻 31
2. 論文標題 Geometric and compositional factors on critical current density in YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} films containing nanorods	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 065012-065019
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1088/1361-6668/aabe68	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 T. Horide, N. Matsukida, M. Ishimaru, R. Kita, S. Awaji, K. Matsumoto	4. 巻 110
2. 論文標題 Pin potential effect on vortex pinning in YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} films containing nanorods: Pin size effect and mixed pinning	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052601-052605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.4975300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 N. Kobayashi, R. Kita, O. Miura	4. 巻 27
2. 論文標題 Improvement of flux pinning properties for hafnium doped Gd ₁₂₃ thin films fabricated by fluorine-free MOD method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 99-103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2017.2655886	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 T. Horide, K. Otsubo, R. Kita, N. Matsukida, M. Ishimaru, S. Awaji, K. Matsumoto	4. 巻 30
2. 論文標題 Strong c-axis correlated pinning and hybrid pinning in YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} films containing BaHfO ₃ nanorods and stacking faults	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 074009(1- 8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6668/aa70d3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 S. Kato, R. Kita, N. Kobayashi, O. Miura	4. 巻 871
2. 論文標題 Effect of lanthanum addition on the fabrication of REBa ₂ Cu ₃ O _y (RE=Gd, Sm and Dy) thin films by metal organic deposition using fluorine-free solutions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conf. Series	6. 最初と最後の頁 02040(1-5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/871/1/012040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

[学会発表] 計11件 (うち招待講演 0件／うち国際学会 4件)

1. 発表者名 K. Kosugi, R. Kita, J. Fukui, O. Miura
2. 発表標題 Effect of Zirconium Doping Using a New Metal-organic Material on the Fabrication of Fluorine-free MOD-GdBCO Films
3. 学会等名 31th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Fukui, T. Takahashi, O. Miura, R. Kita
2. 発表標題 (119)Enhancement of critical current densities for Hf and La doped Gd123 films fabricated by fluorine-free MOD method
3. 学会等名 31th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 穂積 伸哉、喜多隆介、福井 盛一郎、三浦大介
2. 発表標題 液相アシスト MOD 法を用いた超伝導薄膜成長における混晶化および添加効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小杉 航輝、喜多隆介、福井 盛一郎、三浦大介
2. 発表標題 フッ素フリーMOD 法を用いた GdBCO 膜作製における Zr 添加効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 室崎秀太、喜多隆介、福井 盛一郎、三浦大介
2. 発表標題 フッ素フリーMOD法を用いたGdBCO超伝導薄膜作製におけるEu及びHo混晶化効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kato, R. Kita, N. Kobayashi, O. Miura
2. 発表標題 Co-doping effects on the fabrication of fluorine-free MOD-GdBCO films
3. 学会等名 30th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Kobayashi, J. Fukui, R. Kita, O. Miura
2. 発表標題 Flux pinning properties of hafnium doped Gd123 films fabricated by fluorine-free MOD method with multistage heat treatment
3. 学会等名 30th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒田竜介、喜多隆介、小林夏輝、三浦大介
2. 発表標題 フッ素フリーMOD法を用いたGd系超伝導薄膜おけるEu混晶化効果
3. 学会等名 第78回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岸本 宗樹、喜多隆介、小林夏輝、三浦大介
2. 発表標題 フッ素フリーMOD-GdBCO膜形成におけるAg添加効果
3. 学会等名 第78回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 植村 雅紀、喜多隆介、小林夏輝、三浦大介
2. 発表標題 液相アシストMOD法を用いたGd系超伝導薄膜成長条件の検討
3. 学会等名 第78回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加藤聖也、喜多隆介、小林夏輝、三浦大介
2. 発表標題 フッ素フリーMOD-REBCO膜作製におけるLa, RE共添加効果
3. 学会等名 第78回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

—

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	三浦 大介 (Miura Osuke)		