

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成 25 年 1 月 29 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 名古屋大学・大学院工学研究科職・氏名 (ふりがな) 教授 ・ いくた ひろし 生田 博志1. 事業名 相手国(中国)との共同研究 振興会対応機関(NSFC)2. 研究課題名 高温超伝導体薄膜の過加熱現象とそれを応用した高品位溶融バルク超伝導体の成長

3. 全採用期間

平成 22 年 4 月 1 日 ~ 平成 24 年 12 月 31 日 ( 2 年 9 ヶ月)

4. 経費総額

(1) 本事業により執行した研究経費総額 4,500,000 円初年度経費 1,500,000 円、 2年度経費 1,500,000 円、 3年度経費 1,500,000 円(2) 本事業経費以外の国内における研究経費総額 0 円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者 (代表者は除く)

氏名	所属・職名
吉田 隆	名古屋大学大学院工学研究科・教授
川口 昂彦	名古屋大学大学院工学研究科・博士課程後期課程学生
鶴田 彰宏	名古屋大学大学院工学研究科・博士課程後期課程学生
坂上 彰啓	名古屋大学大学院工学研究科・博士課程前期課程学生
清水 拓也	名古屋大学大学院工学研究科・博士課程前期課程学生

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 上海交通大学・教授・Xin Yao

(3) 相手国参加者 (代表者は除く)

氏名	所属・職名
Li Jie Sun	上海交通大学・大学院生
Shi Bin Yan	上海交通大学・大学院生
Ling Cheng	上海交通大学・大学院生
Tian Yu Li	上海交通大学・大学院生
Yuanyuan Chen	上海交通大学・大学院生
Hui Li	上海交通大学・大学院生
Changlong Wang	上海交通大学・大学院生
Wei Li	上海交通大学・技術職員
Hengheng Xu	上海交通大学・大学院生
Linshan Guo	上海交通大学・大学院生

6. 研究実績概要（全期間を通じた研究の目的・研究計画の実施状況・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

本研究では、高品位熔融バルク超伝導体を安定に成長する手法の確立を目指して、熔融バルク超伝導体研究で多くの実績を有する日本側グループと、希土類系高温超伝導体の結晶成長に豊富な経験を有する中国側グループが協力して実験を進めた。特に、中国側代表者 Yao 教授の見出した高温超伝導体薄膜の過加熱現象を種結晶に応用して、日本側代表者の有する熔融バルク超伝導体成長技術を高度化することを目的とした。さらに、従来法では容易でない Nd 系熔融バルク超伝導体の成長、様々な元素添加効果、過加熱現象が生じる機構の解明や成長雰囲気による成長様式の制御、過加熱温度の上昇などの実験に取り組んだ。研究の実施にあたり、日本側・中国側それぞれの研究室で実験を進めつつ、相互を訪問して実験結果の検討・議論を深めるとともに共同での実験を行うなど、綿密な協力関係のもとで進めた。

研究開始にあたり、最初に  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜を種結晶としたときの、熔融バルク成長プロセスについて調べた。過加熱現象により種結晶の熱的安定性が高く、いわゆる cold-seeding 法により安定した熔融成長が可能であることがわかった。この知見に基づき、各々の系における成長プロセスの最適化を行った。得られた試料は、酸素熱処理を行った後、捕捉磁束密度、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評価した。本研究では、Y 系、Gd 系、Sm 系、および Nd 系の各系の熔融バルク超伝導体の成長に取り組んだ。このうち、Y 以外の系ではこれまで cold-seeding 法での成長が難しく、hot-seeding 法を用いることが一般的であるが、高温熔融状態でのバルク体上に種結晶を置く必要があり、特殊な装置を要し、かつ再現性・安定性に問題がある。しかし、本研究で過加熱現象を利用して薄膜を種結晶とする成長手法に取り組んだ結果、cold-seeding 法による安定した成長が可能になった。特に、Nd 系は高い特性が期待されながらも hot-seeding 法でも成長が困難であるが、本手法により安定して試料を作製することに成功した。また、熔融バルク体の成長様式が成長雰囲気の酸素分圧に依存することを明らかにして成長速度を上げるとともに、Co や La で部分置換することでより特性の高い試料の作製も可能になった。

さらに、本手法での Ca 添加試料の作製にも取り組んだ。従来から、Ca 添加によるキャリア量調整で超伝導特性の改善が期待されていたものの、実際に Ca 添加を行うと成長速度が低下して容易に多核形成するため、試料作製は困難であった。本研究でも Ca 添加量の増加と共に成長速度の低下が観測され、さらにメルトバックが生じることも見出したが、詳細な組成分析の結果、Ca 量に場所依存性があることがわかった。これは、結晶成長に伴う液相組成の変化に起因していると考えられ、結果的に固相の包晶温度の低下をもたらし、成長速度低下やメルトバックの原因となったと考えられる。そこで、これらの知見に基づき、温度プロファイルを再検討し、徐冷ステップを二段階にすることで、より Ca 添加量の多い試料の成長に成功した。

一方、本手法で応用している高温超伝導体薄膜の過加熱現象の機構を解明するために高温下での微細組織観察等を行い、過加熱の大きさと薄膜組織の間に関連性を見出し、過加熱現象を説明するモデルを得ることが出来た。また、これらの知見に基づき、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  をバッファーとすることで結晶性が向上した  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜を調べたところ、さらに過加熱温度幅が広がり、熔融温度がより高い薄膜を得ることができた。このため、種結晶としての熱的安定性が高まり、さらに安定な熔融バルク体成長が可能になった。特に、この高い安定性を利用して、電気炉中に段を設置して複数の試料を成長するバッチ処理が可能であることを示した。バッチ処理は熔融バルク超伝導体の製造コストを下げるための工業的に有益な手法として注目されているが、炉内での高い温度均一性が必要である。しかし、本研究で見出した高い熱安定性を有する種結晶を利用することで、最も温度勾配の大きい上下方向に複数の試料を置いて成長を行っても、高温側の試料の種結晶が熔融することなく、特性がほぼ等しい試料を得ることが出来た。これは、今後のこれらの材料の応用上重要な、製造コストの削減につながる有望な知見である。