

NMR ピックアップコイル用 REBa₂Cu₃O₇ 薄膜の創製 —低コスト・高性能化に向けて—

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	サクマ ケイタ 作間 啓太
所属等	成蹊大学 理工学部 助教
プロフィール	仙台電波高専を卒業後、岩手大学において修士号、名古屋大学において博士号を取得。銅酸化物高温超伝導体を主とした機能性酸化物薄膜の研究に従事。スパッタリング、MBE、MOD、IAD 蒸着法、CVD など多くの製膜手法を用いることができ、それぞれの製膜手法を活かした高品質薄膜の作製が可能。

1. 研究の概要

本研究では、Nuclear Magnetic Resonance(NMR)用ピックアップコイルへの応用に向け、低コストプロセスである Trifluoroacetates-Metal Organic Deposition (TFA-MOD)法(図 1)を用いた CeO₂ バッファ R-Al₂O₃ 基板上 REBa₂Cu₃O₇(REBCO) 薄膜および特性の大幅な向上が期待されるナノ組織制御技術の創製を行った。アニール処理を行うことにより、原子レベルで平坦かつ結晶性が非常に良好な CeO₂ バッファ R-Al₂O₃ 基板が得られた。その CeO₂ バッファ R-Al₂O₃ 基板上に作製した REBCO 薄膜は $J_c \approx 9.2 \text{ MA/cm}^2$ と世界最高クラスの超伝導特性を示した。加えて、ナノ組織制御による人工ピンニング点であるナノ粒子(BaMO₃, M = Zr or Hf)の導入により、さらなる特性の向上にも成功した。作製された REBCO 薄膜を用いることにより、高感度な NMR ピックアップコイルの作製が可能であると考えられる。

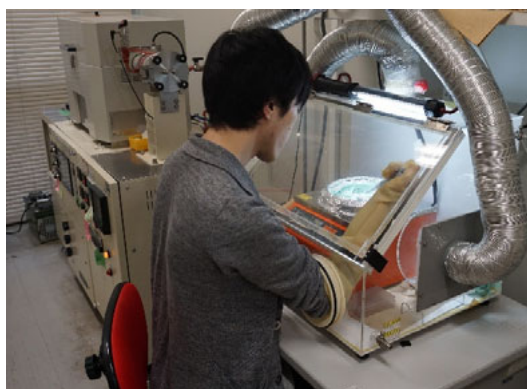


図 1 TFA-MOD 法による製膜、
手前:TFA-MOD 溶液の塗布を行うグローブボックス、奥:焼成を行う電気炉

2. 研究の動機、目的

NMR は物質の分子構造や原子の結合状態を調べることができ、タンパク質や創薬などの研究開発に幅広く用いられている強力な分析装置である。しかし、その原理上他の分光法と比べて感度が非常に低いことや測定時間が長いことが知られている。そのため、感度向上の研究開発が盛んに行われている。感度を向上させる手法として、主に 1) 高磁場化、2) NMR 用ピックアップコイルの高信号低雑音比(高感度化)がある。1) 銅酸化物高温超伝導線材を用いたマグネットを用いることにより、1GHz 以上(磁場換算 23.5 T)の強磁場が得られている。しかし、高磁場 NMR 装置は大型化、複雑化し、高コストとなる。2) 高感度 NMR 用ピックアップコイルは既存の NMR 装置でも使用でき、容易にかつ安価に NMR 測定の感度向上が望める。NMR 用ピックアップコイルの感度を向上させるためには、ピックアップコイルの表面抵抗(R_s)が小さな材料が求められている。銅酸化物高温超伝導体である REBCO は、NMR 用ピックアップコイル材料として使用されている常伝導体(Cu)と比べて R_s が 3 桁程度小さいことが報告され、感度($\propto 1/\sqrt{R_s}$)が数十倍向上することが期待されている。しかしながら、REBCO 薄膜の主な作

製手法であるマグネトロンスパッタリング法やパルスレーザー堆積法は高価な真空装置を必要とし、かつ、原料低収率のため、NMR用ピックアップコイルのような機器の作製コストが高くなることが予測される。加えて、基板材料として、低価格・大面積・低誘電率であるCeO₂バッファ R-Al₂O₃基板を用いることによりさらなる低コスト化が望める。そのため、低コストプロセスによるCeO₂バッファ R-Al₂O₃基板上のREBCO薄膜の創製が望まれている。また、NMR用ピックアップコイルは高磁場下(現在市販されているNMR装置の磁場は10T以上)で用いられるため、REBCOのような超伝導体は磁場下ではR_sなどの超伝導特性が低下し、感度が低下する。そのため、磁場中においても高い超伝導特性(低R_s)を示すREBCO薄膜が求められる。

本研究では、①低コストプロセスであるTFA-MOD法を用いたCeO₂バッファ R-Al₂O₃基板上のREBCO薄膜の創製および②ナノ組織制御による磁場中超伝導特性の向上を行う。

3. 研究の結果

①低コストプロセスであるTFA-MOD法を用いたCeO₂バッファ R-Al₂O₃基板上のREBCO薄膜の創製

一般的にバッファ層は下部基板と比べて、結晶性および表面平坦性が悪くなり、上部薄膜の特性が劣化することが知られている。これまで、筆者は独自のアニール処理技術により、バッファ層の結晶性および表面平坦性の改善し、上部薄膜の特性を向上させることに成功してきた。そこで、CeO₂バッファ R-Al₂O₃基板をアニール処理することによりCeO₂バッファ層の結晶性および表面平坦性の改善を行った。図2にCeO₂バッファ層の結晶性のアニール温度依存性を示す。ここで $\Delta\omega$ はout-of-planeの結晶性、 $\Delta\Phi$ はin-planeの結晶性である。アニール温度の増加に伴い、結晶性が改善されていることが分かり、1000°Cにおいて最も結晶性が良好になった。図3に表面性状のアニール温度依存性を示す。800°C以上のアニール温度では、原子レベルで平坦な表面が得られた。

次に、アニール処理したCeO₂バッファ層上にTFA-MOD法を用いてREBCO薄膜を作製した。図4にREBCO薄膜のJ_cのアニール温度依存性を示す。ここで、J_cはJ_c ∝ 1/R_sの関係があり、J_cが高いほどR_sは小さくなる、つまり、高J_cほどピックアップコイルの感度が向上する。最も結晶性および表面平坦性が良好なCeO₂バッファ層上のREBCO薄膜はJ_c ≈ 9.2 MA/cm²と世界最高クラスの超伝導特性を示した。これは、結晶性および表面平坦性の改善により、REBCO薄膜の粒間結合が向上したためと考えられる。以上から、低コストプロセスおよび低価格、低誘電率基板を用いたREBCO薄膜の創製に成功した。

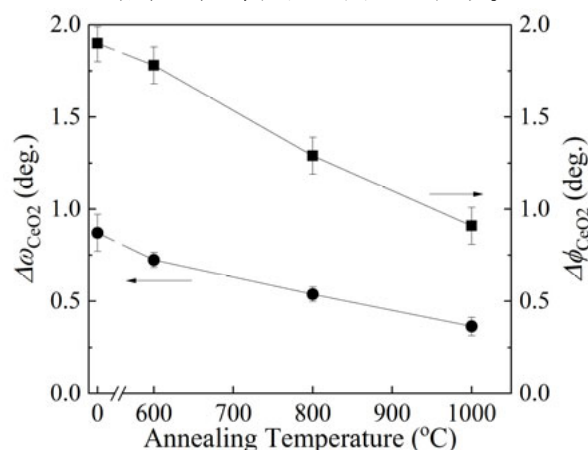


図2 CeO₂バッファ層の結晶性のアニール温度依存性

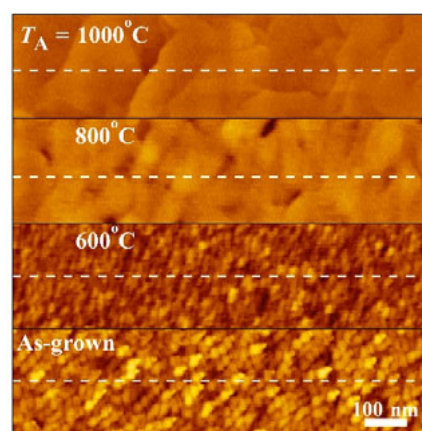


図3 表面性状のアニール温度依存性

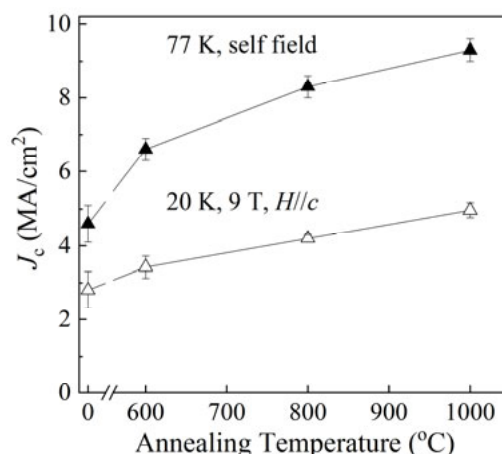


図4 J_cのアニール温度依存性

②磁場中超伝導特性向上(低 R_s)に向けた REBCO 薄膜のナノ組織制御技術の創製

REBCO のような超伝導体は、磁場中では超伝導体内に侵入した磁束がローレンツ力を受け運動するため磁場の増加に伴い超伝導特性が急激に低下する。そのため、REBCO の結晶性および粒界結合の改善や磁束の運動を抑制する人口欠陥の導入などのナノ組織制御が重要となる。そこで、図 5 挿入図に示すような BaMO_3 ($M = \text{Zr}$ or Hf) ナノ粒子を導入し、磁場中超伝導特性の向上を試みた。図 5 にナノ粒子有無 REBCO 薄膜の J_c の印加磁場依存性を示す。ナノ粒子有 REBCO 薄膜はナノ粒子無 REBCO 薄膜と比べて、高磁場中においても高い J_c を示した。ナノ組織制御によるナノ粒子導入より、NMR ピックアップコイルの使用環境下(高磁場中)においても高い超伝導特性を有する REBCO 薄膜の作製技術を確立した。

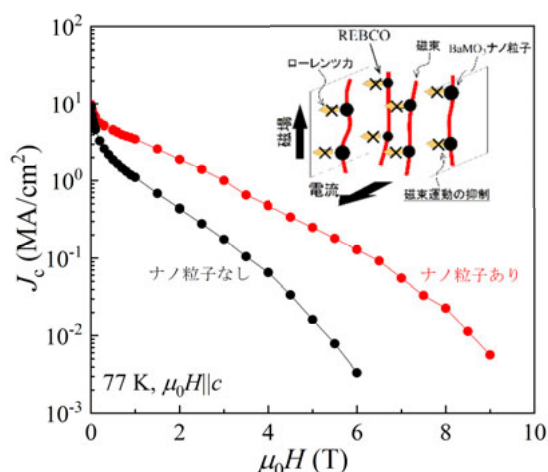


図 5 ナノ粒子有無 REBCO 薄膜の J_c の印加磁場依存性

4. これからの展望

以上の通り、低コストプロセスおよび低価格、低誘電率基板上に世界最高クラスの超伝導特性を有する REBCO 薄膜の創製に成功した。加えて、ナノ組織制御による人工ピンニング点の導入により、NMR の使用環境である高磁場中においても高い超伝導特性を示す REBCO 薄膜が得られた。今後は表面抵抗 R_s の測定を行い、実際に低 R_s であることを実証する。加えて、実際にピックアップコイルを作製し、REBCO 薄膜を用いたピックアップコイルの有用性を検証する。現在、ピックアップコイルの作製に向けて大面積基板への薄膜作製を行っており、すでに必要十分な面積を有する REBCO 薄膜が得られている。

筆者は材料からデバイス開発までを一貫して行うことができる研究者になりたいと考えている。本奨励金により、デバイス開発に至る初期的な材料研究が可能となり、今後の研究展開において良好なスタートが切れたと考えている。今後は本研究成果のデバイス化および新材料研究を行いたいと思っている。

5. 社会に対するメッセージ

本研究の成果の一つであるアニール処理によるバッファ層の高品質化は、これまで単結晶基板上に直接作製できなかった機能性材料の薄膜作製や特性の向上を可能にし、新たなデバイス開発や性能向上の一助になるとおもわれます。また、現在周波数帯の枯渇が危惧されており、周波数有効利用が求められています。本研究の成果である高 J_c REBCO 薄膜は周波数を有効利用できるフィルターの作製が可能であり、携帯電話の基地局フィルターなどへの展開も期待できます。現在、本研究の成果を利用し、銅酸化物高温超伝導線材の高性能化(NMR の感度向上が期待される)およびフィルターの作製を試みています。

本奨励金により、今後の研究展開において重要な材料研究を行うことができ、かつ、良好な結果が得られ筆者の研究活動において軸となるテーマを創出できました。筆者のような若手研究者の研究活動をご支援いただき誠にありがとうございました。