

令和元年6月5日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14814

研究課題名(和文) 層状オキシハライド導入による希土類系高温超伝導体薄膜の組織制御と機能改善

研究課題名(英文) Development and control of microstructures of rare-earth based high temperature superconducting films by introduction of layered oxyhalides

研究代表者

元木 貴則 (Motoki, Takanori)

青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号：00781113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：希土類系高温超伝導体(RE123)は90 K級の臨界温度を有することから液体ヘリウムフリーでの高磁場発生コイル応用などに向けて世界的に研究開発が進められている。本研究では、フッ素フリーMOD法と呼ばれる工業化に適した高速・低コストプロセスを用いて、RE123への微量のハロゲン元素添加によって薄膜の均質性や配向度が劇的に改善することを見出した。ClもしくはBrを添加することで層状オキシハライドが超伝導膜中に生成し、超伝導相の結晶成長を促進するために大幅に臨界電流特性が改善されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温超伝導薄膜の作製法の一つであるフッ素フリーMOD法は低コスト・常圧・高速プロセスであることから工業化に最も適した手法であるが、薄膜の配向が乱れやすく高い臨界電流特性を示す薄膜を再現性良く得ることが困難であった。本研究では、ClやBrといったハロゲン元素を添加することで膜中に層状の酸化ハロゲン化合物が生成し、この化合物の結晶面が協奏的に超伝導層の配向を促進することを見出した。さらに、磁場中での臨界電流特性の大幅な改善にも成功し、フッ素フリーMOD法を用いて実用化が見通せるフェーズまで研究を進展させることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：Since rare-earth based high temperature superconductors (RE123) have a high critical temperature, ~90 K, RE123 tapes and bulk materials have been energetically developed for the application of superconducting magnets and wires without using liquid He. In this research, we adopted a fluorine-free MOD method which is suitable for industrial production owing to its low cost and high throughput process, and found that addition of dilute halogen elements to the RE123 dramatically improves the homogeneity and crystallinity of the RE123 films. Layered oxyhalide crystals are generated in the film by addition of Cl or Br, which promotes epitaxial crystal growth of RE123 and therefore critical current properties are greatly improved.

研究分野：材料科学

キーワード：希土類系高温超伝導体 超伝導体薄膜 高臨界電流特性 有機金属塗布熱分解法 オキシハライド

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123, RE:希土類)で表される希土類系高温超伝導体は90 K級の臨界温度を有することから、液体窒素浸漬下や冷凍機など液体 He フリーでの応用が可能である。抵抗ゼロで通電できる電流密度の上限(臨界電流密度, J_c)が最も重要な特性であるが、*c* 軸に長い層状の結晶構造であるため異方性が大きく、 $J_c^{//ab} \gg J_c^{//c}$ である。そこで、粒間にわたって *a*, *b* 軸と *c* 軸の揃った、いわゆる2軸配向組織の形成が実用材料には不可欠である。例えば、無配向の焼結体は20 Kで $J_c \sim 10^3$ A/cm² 程度であるのに対し、2軸配向させた薄膜材料では液体窒素温度(77 K)においても $J_c \sim 10^6$ A/cm² という非常に優れた特性を示す。この特性を活かした大電流輸送ケーブルや高磁場発生コイルなどの応用に向けて RE123 薄膜線材の研究開発が世界的に盛んに行われている。2軸配向組織は通常、RE123 と格子定数の近い配向基板表面からのヘテロエピタキシャル成長で実現される。高分解能 NMR に代表される高磁場発生応用にはこの2軸配向組織の形成に加えて、ピンニングセンターと呼ばれる数 nm 程度の微細な不純物や欠陥を導入することが重要である。超伝導体内に侵入した量子化磁束(直径数 nm)が同程度のサイズのピンニングセンターによって強く捕捉されるため、磁場中での J_c 特性が大きく改善する。

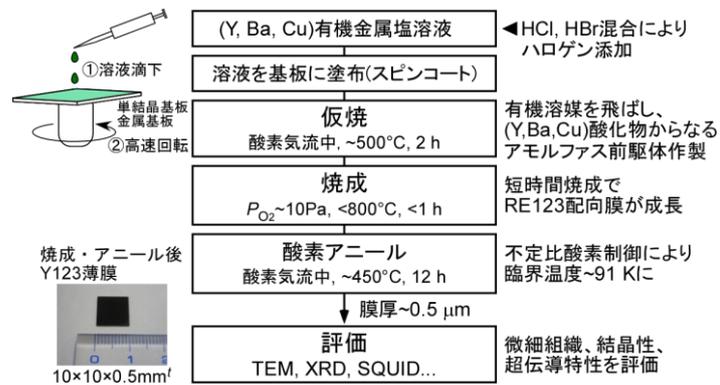
成膜プロセスは、真空チャンバー内のレーザー照射によってターゲットを基板上に直接蒸着させる気相法と、基板に原料溶液を塗布した後熱処理によって目的相を得る溶液法(特に有機金属熱分解法, MOD 法)に大別される。MOD 法は非真空プロセスであり大出力レーザーを必要としないため、気相法に比べて低コストである。MOD 法の中でも原料溶液にフッ化物を含まない Fluorine-Free MOD (FF-MOD)法と呼ばれる手法は、フッ化水素などの有害なガスを発生しないため環境負荷が小さいだけでなく、他の手法に比べて RE123 相の結晶成長速度が非常に早い(FF-MOD 法ではわずか10分程度の短時間焼成でも薄膜表面まで2軸配向が達成される)ため低コスト・低環境負荷・高速で成膜が可能であるという利点を有し、量産化による長尺線材作製プロセスに最も適した手法であるといえる。しかし、FF-MOD 法では結晶成長途中で不均一な核生成やポイドを生じることがあるために配向に乱れが生じ、均質性の高い配向膜を再現性良く得ることが課題となっていた。特に、不純物を添加した配向膜の作製が著しく困難であったため、有効なピンニングセンターが導入できず、磁場中で高 J_c 特性を示す薄膜が得られていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、工業化に適した FF-MOD 法を用いて再現性良く高特性な RE123 薄膜の成膜手法を開発することを目的とした。原料への微量のハロゲン元素添加によって薄膜の均質性や配向度が劇的に改善することを見出しつつあり、ハロゲン添加に加えピンニングセンターの導入を併せて制御することで高速・低コスト・高特性な薄膜の作製指針を確立することを目指した。さらに実用可能な金属基板への展開を試みた。

3. 研究の方法

本研究では RE 元素として Y を選択し、Y123 薄膜に関する研究を行った。右図に本研究における FF-MOD 法 Y123 薄膜の標準的な作製・評価手順を示す。底面加熱により温度勾配をつけることで Y123 相を基板からエピタキシャル成長させている。基板としては Y123 と格子定数の近い SrTiO₃ 単結晶基板を主に用いるが、工業化を視野に入れて長尺化可能な Ni/Cu を基材とした複合金属基板



も用いて研究を進めた。作製した薄膜は、非破壊の X 線回折(XRD)測定により構成相・配向性を評価した後、小片試料を切り出して SQUID 磁束計による J_c 特性の評価および SEM や TEM など各種電顕を用いた表面・断面の微細組織観察を行った。

研究の流れは、まず SrTiO₃ 単結晶基板上に Cl や Br を添加した Y123 薄膜を作製し、結晶性や超伝導特性の評価を行った。さらに、ピンニングセンターとなりうる微量の金属(Zr, Sn, Hf)をハロゲンとともに共添加し、さらなる超伝導特性の改善を試みた。また、長尺可能な金属基板を用いても同様にハロゲン添加効果を検証した。

4. 研究成果

4.1 ハロゲン添加効果

原料に Cl や Br のハロゲンを添加し、FF-MOD 法を用いて Y123 作製したところ $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ (Ba2342 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の組成式で表される層状オキシハライドが膜中に 2 軸配向して析出することを見出した。また、ハロゲン添加を行うことで、高い結晶性の Y123 薄膜が再現性良く得られることが明らかになった。Fig.1 に Ba2342 と Y123 の c 軸方向から見た結晶構造を示す。どちらも層状の結晶構造であり、銅酸素面を有することが分かる。また、その格子のサイズは極めて近く、 Ba2342 が存在することによって Y123 の結晶成長が促進される結晶成長メカニズムを明らかにした。

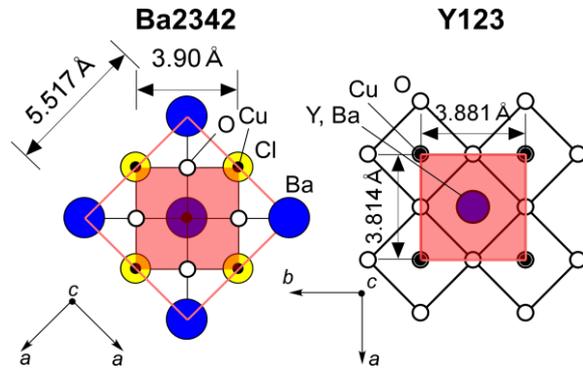


Fig.1. Crystal structures of Ba2342 and Y123 viewed along c -axis.

Fig.2 に無添加, Cl 添加, Br 添加した Y123 薄膜の磁化率の温度依存性および 77 K, 40 K における J_c の磁場依存性を示す。ハロゲン添加によって臨界温度に低下は見られず、ハロゲンは Y123 超伝導体母相に固溶せず超伝導特性を劣化させないことが示された。また、結晶性の改善を反映して、無添加薄膜よりハロゲン添加薄膜においてより優れた J_c 特性を示すことを見出した。

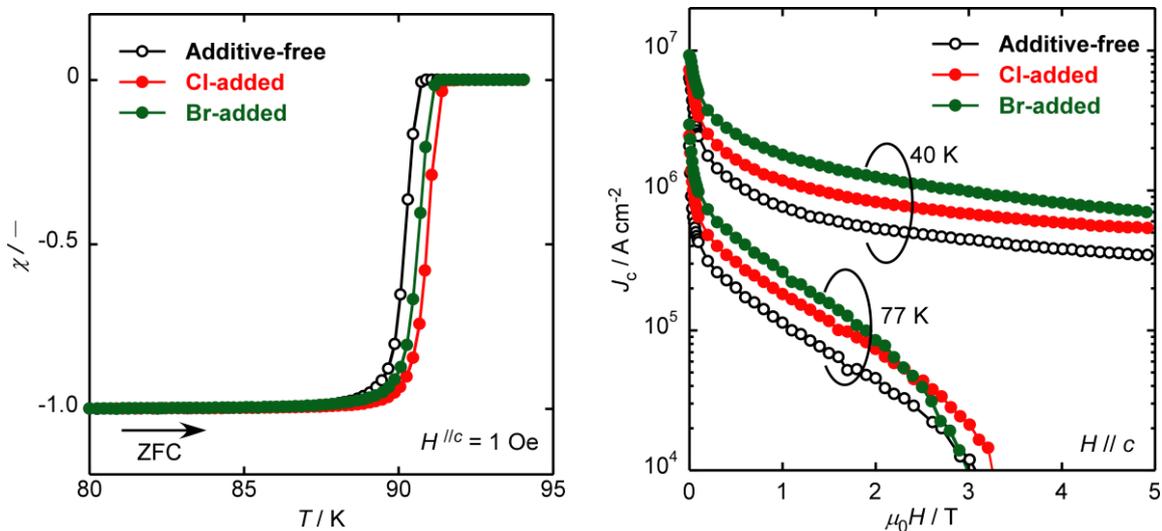


Fig.2. Temperature dependences of magnetization (left) and magnetic field dependences of J_c (right) of additive-free, Cl-added, and Br-added Y123 films.

4.2 ハロゲンと金属の共添加効果

通常 FF-MOD 法では、ピンニングセンター導入の試みとして不純物金属を添加すると、結晶性が大きく損なわれるために多くの場合特性の改善には至らない。しかし、ハロゲン添加によって結晶性の高い薄膜の作製が可能となることを見出したため、さらなる J_c 特性の改善を目指し、ハロゲンと不純物金属の共添加によるピンニングセンターの導入を試みた。本研究では、不純物金属として BaMO_3 ペロブスカイト型の酸化物を形成すると考えられる $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$ を選択した。ピンニング特性の指標として、 J_c と外部磁場を乗じたピンニング力密度 (F_p) を算出し、ハロゲン元素および不純物金属ならびにそのドーピング量を系統的に変化させ薄膜を作製し、それらの F_p 特性を評価した。Fig.3 に作製した薄膜の 40 K, 4.8 T における F_p をまとめて示す。ハロゲン添加していない薄膜では、金属添加を行っても結晶性の低下を反映して F_p の改善はほとんど見られない。一方で、Cl や Br とともに金属を共添加すると、 F_p の大幅な改善が見られた。無添加薄膜に比べて最大で 3 倍以上の F_p の改善が見られ、ハロゲンとの共添加がピンニング力改善に極めて効果的であることを明らかにした。

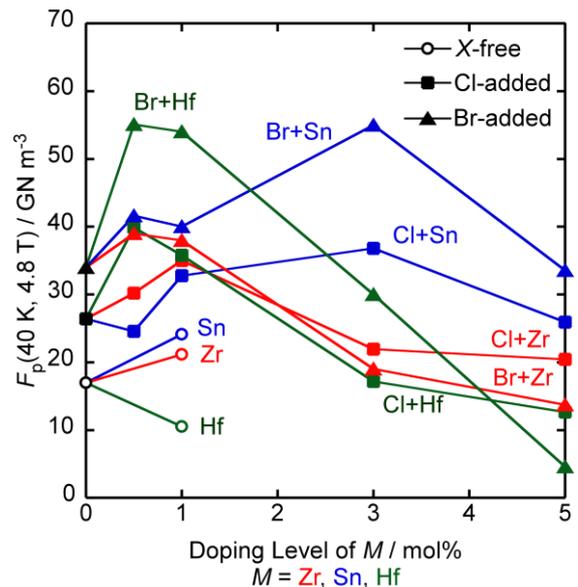


Fig.3. Summarized pinning force densities, $F_p(40 \text{ K}, 4.8 \text{ T})$, of additive-free, X-added, M-added and (X,M) co-added YBCO films with the different doping level of M of 0–5 mol%, where $X = \text{Cl}, \text{Br}$ and $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$.

4.3 金属基板上における高機能化

前節までの研究は、本質的なハロゲン添加効果を明らかにするために単結晶基板を用いて行っている。一方で、超伝導薄膜線材の実用化には長尺化可能な金属基板上への成膜が求められる。そこで、Fig.4 に示すような2軸配向酸化物中間層を堆積させた金属基板を住友電工社から提供を受け、これまでに得られた知見を活かし、ハロゲン添加した原料を用いてFF-MOD法Y123薄膜を金属基板上に成膜した。金属基板上においてもハロゲン添加は有効であり、広い成膜条件下で高い結晶性を持ったY123薄膜が得られることが分かった。

実用的には、 J_c だけではなく J_c に膜厚を乗じた実際に流すことのできる臨界電流 I_c ($I_c = J_c \times \text{膜厚}$)が重要となる。そこで、金属基板上への厚膜化を試み、高 I_c 化を目指した。MOD法において一般的な一度の焼成プロセスで厚膜化する手法(one-time sintering method)では、厚膜化に伴って J_c が低下してしまい、単調な I_c の増加が見られなかった。この問題を解決すべく、焼成後の薄膜の上に再度薄膜の塗布・焼成を繰り返す複数回焼成法(multiple sintering method)を考案した。複数回焼成法に加え、厚膜化に伴う焼成条件の最適化を繰り返すことで、Fig.5 に示すように、膜厚の増加に伴う I_c の向上に成功した。これまでのところ $\sim 3 \mu\text{m}$ 厚の薄膜において液体窒素温度77 Kで薄膜1 cm幅あたり200 Aを超える臨界電流を達成している。今後さらなるプロセスの最適化により実用レベルの高 I_c 化を見通せる段階に達したといえる。

Fig.6 に複数回焼成法によって作製した $3 \mu\text{m}$ 厚のCl添加Y123薄膜の断面TEM像を示す。平坦な表面を有する均質な薄膜が得られていることが分かる。膜中に分散して見られる長方形の析出物はCl添加によって生じたBa2342である。このように、ハロゲン添加は金属基板上においても単結晶基板での結果と同じくY123超伝導母相の結晶配向を促進することが示唆され、臨界電流特性の改善に極めて有効であることが示された。

4.4 まとめ

フッ素フリーMOD法と呼ばれる工業化に適した手法を用いて希土類系高温超伝導体であるY123薄膜を作製した。原料にClやBrといったハロゲン元素を添加することで膜中にBa2342で表される層状オキシハライドが生成し、再現性良く結晶性の高いY123薄膜が成膜可能であることを見出した。複数の結晶面が協奏的にエピタキシャル成長を促進していると考えられる。さらに、ハロゲン元素とピンニングセンターとなる不純物金属を共添加することによって、最大で3倍以上のピンニング力密度の改善に成功した。

また、実用化を視野に入れ、長尺化可能な金属基板を用いても研究を進めた。複数回焼成法という新たな厚膜化手法を確立し、高臨界電流特性を示す薄膜の厚膜化に成功した。本研究を通じて結晶化学の進展に貢献するとともにフッ素フリーMOD法を用いた低コスト超伝導薄膜線材の実用化が見通せるフェーズにまで発展させることができたと考えている。

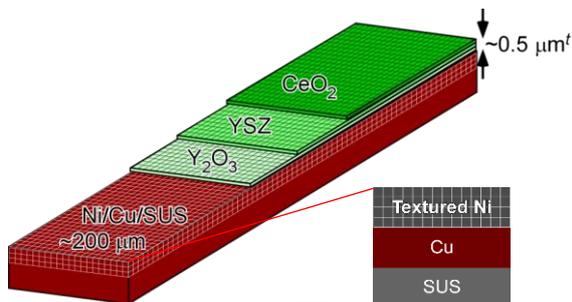


Fig.4. Schematic illustration of a buffered metallic substrate*.

*特開 2006-127847

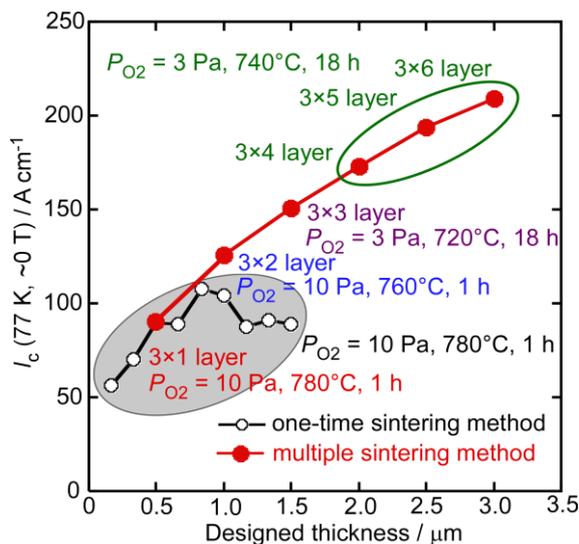


Fig.5. Thickness dependence of $I_c(77 \text{ K}, \sim 0 \text{ T})$ of YBCO films ($0.2\text{--}3.0 \mu\text{m}^{\dagger}$) prepared either by one-time sintering (open symbols) or multiple sintering (closed symbols) method.

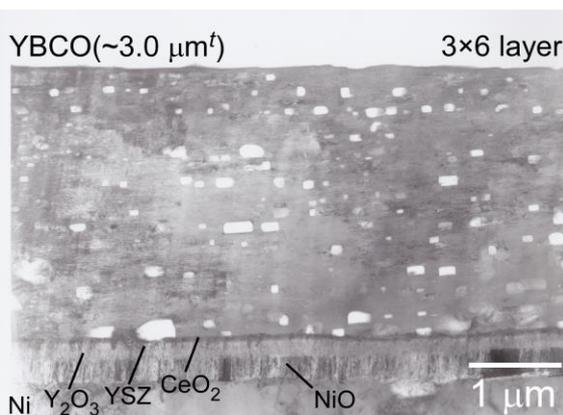


Fig.6. A cross-sectional TEM image of the 3x6 layered ($\sim 3.0 \mu\text{m}^{\dagger}$) YBCO film prepared by the multiple sintering method.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① T. Motoki, S. Ikeda, S. Gondo, S. Nakamura, G. Honda, T. Nagaishi, T. Doi, J. Shimoyama, “Promotion of Epitaxial Growth and Enhanced J_c by Coaddition of Br and Metals (Zr, Sn, Hf) to the Fluorine-Free MOD Processed YBCO Films,” 査読あり *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **29** (2019) 6600804. DOI: 10.1109/TASC.2019.2898552
- ② Y. Takeda, T. Motoki, H. Kitaguchi, T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kato, J. Shimoyama, “High I_c superconducting joint between Bi2223 tapes,” 査読あり *Appl. Phys. Express* **12** (2018) 023003. DOI: 10.7567/1882-0786/aaf8b4
- ③ M. Sawada, J. Shimoyama, N. Takagi, T. Motoki, M. Kodama, H. Tanaka, “A new carbon source MgB_2C_2 for the synthesis of carbon-doped MgB_2 materials,” 査読あり *Solid State Commun.* **281** (2018) 53-56. DOI: 10.1016/j.ssc.2018.06.011
- ④ T. Motoki, S. Ikeda, S. Nakamura, G. Honda, T. Nagaishi, T. Doi, J. Shimoyama, “Greatly enhanced flux pinning properties of fluorine-free MOD YBCO films by co-addition of halogen (Cl, Br) and metals (Zr, Sn, Hf),” 査読あり *Supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 044004. DOI: 10.1088/1361-6668/aaae95
- ⑤ Y. Setoyama, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, K. Murakami, T. Terai, “Potential for improvement of pinning properties for REBCO melt-textured bulks by high energy electron irradiation,” 査読あり *Physica C* **537** (2017) 5-9. DOI: 10.1016/j.physc.2017.04.008

〔学会発表〕 (計 19 件)

- ① 元木貴則, 「MOD 法による導電性中間層に適する $LaMO_3$ 酸化物薄膜の作製と物性」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019.3.11
- ② 元木貴則, 「REBCO 薄膜線材の導電性中間層に適する La_{214} 材料の開発」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019.3.10
- ③ 元木貴則, 「MOD 法による層状酸化物 2 軸配向中間層の作製と物性」, 第 97 回低温工学・超電導学会, 山形テルサ, 山形, 2018.11.20
- ④ T. Motoki, “Studies on co-addition of halogens (Cl, Br) and metals (Zr, Sn, Hf) to YBCO thin films using fluorine-free MOD method,” *Applied Superconductivity Conference 2018*, Washington State Convention Center, Seattle (USA), 2018.10.31
- ⑤ 元木貴則, 「MOD 法による REBCO 薄膜線材に適する新規酸化物中間層の開発」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018.9.19
- ⑥ 元木貴則, 「MOD 法による $La-AE-Cu-O$ 層状酸化物配向膜の作製」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, タワーホール船堀, 東京, 2018.5.28
- ⑦ 元木貴則, 「MOD 法による新規層状酸化ハロゲン化物中間層の開発」, 第 96 回春季低温工学・超電導学会, 早稲田大学, 東京, 2018.3.18
- ⑧ 元木貴則, 「REBCO 薄膜線材に適する La_{214} 導電性中間層の開発」, 第 96 回春季低温工学・超電導学会, 早稲田大学, 東京, 2018.3.18
- ⑨ 元木貴則, 「MOD 法による新規 2 軸配向中間層の開発」, 第 95 回秋季低温工学・超電導学会, 高知市文化プラザかるぼーと, 高知, 2017.11.21
- ⑩ 元木貴則, 「Br 添加によるフッ素フリー MOD 法 YBCO 薄膜の高特性化」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 福岡, 2017.9.7
- ⑪ T. Motoki, “Enhancement of crystallinity and critical current properties of fluorine-free MOD processed YBCO films by introduction of oxyhalide $Ba_2Cu_3O_4X_2$ ($X = Cl, Br$),” *25th International Conference on Magnet Technology*, RAI Amsterdam, Amsterdam (Netherlands), 2017.8.31

- ⑫ 元木貴則, 「酸ハロゲン化物導入によるフッ素フリーMOD 法 YBCO 薄膜の高 J_c 化」, 第 94 回春季低温工学・超電導学会, タワーホール船堀, 東京, 2017.5.22

ほか 7 件

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 酸化物超電導薄膜材料、酸化物超電導薄膜線材および酸化物超電導薄膜の製造方法

発明者: 元木貴則、下山淳一、本田元気、永石竜起

権利者: 住友電気工業株式会社

種類: 特許

番号: 特許願 2017-044978 号

出願年: 平成 29 年

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.phys.aoyama.ac.jp/~w3-shimo/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

下山 淳一

Shimoyama Jun-ichi

青山学院大学 理工学部 教授

永石 竜起

Nagaishi Tatsuoki

住友電気工業株式会社

本田 元気

Honda Genki

住友電気工業株式会社

中村 新一

Nakamura Shin-ichi

TEP 株式会社

池田 周平

Ikeda Shuhei

青山学院大学 理工学部 大学院生

権藤 紳吉

Gondo Shinkichi

青山学院大学 理工学部 大学院生

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。