

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760013

研究課題名(和文)原料溶液の高純度化と結晶配向制御による酸化物超伝導膜の電流輸送特性の高度化

研究課題名(英文)High current property of oxide superconducting films by purification of starting solution and controlling of crystal alignment

研究代表者

寺西 亮(Ryo, Teranishi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70415941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：電力エネルギーを損失なく送電できる材料であるYBa₂Cu₃O₇超伝導薄膜を溶液塗布法にて作製する際、原料溶液の作製段階で水分が混入し、品質の高い薄膜を得る妨げとなっていた。本研究では、水分濃度低減による原料の高純度化を研究目的に、原料精製過程の減圧度が水分濃度や薄膜試料組織及び通電特性に及ぼす影響を調査した。その結果、膜の結晶配向性や通電特性は原料精製過程に大きく依存することが明らかとなり、精製時の減圧度と減圧時間を制御することによって水分濃度を1.9wt%にまで低減したところ、薄膜の結晶配向性が大きく向上し、通電特性を約4倍に高性能化することができた。

研究成果の概要(英文)：YBa₂Cu₃O₇ superconducting films were grown fabricated by a chemical solution deposition process. The solution deposition is a promising process for coated conductor fabrication due to its cost efficiency. In this process, impurities such as water in starting solution has been one of the big problems because when YBCO film was fabricated by a solution containing high water concentration, the crystal orientation of the film become worse. In this study, water in starting solution was purified by controlling two factors, degree of vacuum and holding period in vacuum. Two-step vacuuming process enabled us to decrease the water concentration effectively. The water concentration of the solution with purification was one third of the solution without the purification. And, we obtained highly oriented YBCO films by using the purified solution. Consequently, current property enhanced to be 4 times in comparison to the film prepared by the solution without purification.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎(応用物性・結晶工学)

キーワード：溶液プロセス 高純度化 酸化物超伝導薄膜 臨界電流密度 イットリウム系超伝導体

1. 研究開始当初の背景

現在、我が国は、電力不足の状況下であり、原子力発電に頼らない自然エネルギーによる発電技術の開発や、電力の高効率な輸送技術の開発が切望されている。超伝導材料は、電気抵抗なく電流を輸送できることから、ケーブルや電力貯蔵などエネルギー分野へ大きく貢献できる材料として期待が高く、電力応用に向けて研究が進められている。また国外に目を向けても電力の問題は深刻である。米国では、電力消費が伸び続ける一方でインフラの老朽化が激しく、“グリーンニューディール政策”により送電網と情報技術を融合させた電力インフラ強化の方針が打出され、その中で超伝導線材が構成要素の要とされている。欧州では、太陽光や風力など自然エネルギー利用による発電技術開発が加速し、電力を損失なく輸送・貯蔵できる超伝導技術は電力エネルギー開発の両輪の技術と位置づけられている。

イットリウム系超伝導材料($YBa_2Cu_3O_y$ 等)は、90Kを超える超伝導転移温度を有し冷媒に液体窒素が利用できることから、線材化による電力機器応用への期待が高い。同材料の線材化は、金属テープ上に中間層を介して超伝導材料を薄膜成長させる“コーテッドコンダクター方式”にて進められ(図1)、日・米・欧を中心とした国家プロジェクトにより研究開発が進められている。線材の作製方法としては、レーザー蒸着法や溶液塗布法がある。図2はこれら手法により開発されている超伝導線材の臨界電流値(電気抵抗なく流すことのできる電流値)の世界の開発状況である。

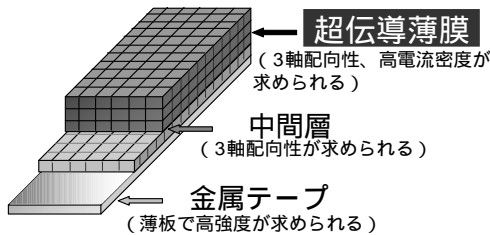


図1.コーテッドコンダクター方式による超伝導線材の模式図

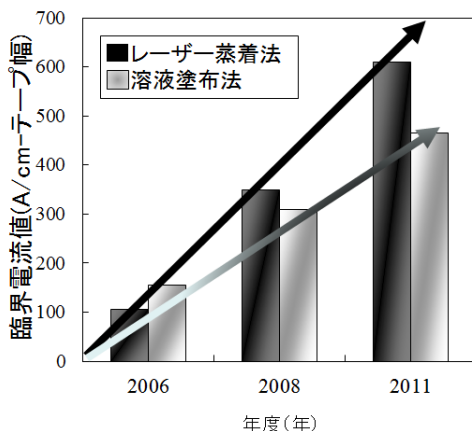


図2.イットリウム系線材の開発状況

溶液塗布法は、作製コストや量産性に優れるが、レーザー法に比べて通電特性が低く、超伝導膜の結晶配向性の向上が通電特性改善への開発課題となっている。

2. 研究の目的

溶液塗布法は、常圧にて原料溶液を基材に塗布して焼成するだけの簡便な手法にて、比較的高い電流特性が得られることから注目されている。一方で、結晶配向性に優れた高性能な薄膜を得る為に必要な純度の高い原料溶液が必要であり、これまで合成と精製が困難であった。具体的には、原料に三フッ化酢酸塩を用いた溶液塗布法によって $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO)を作製する場合、三フッ化酢酸塩を有機合成する際に水分や酢酸等の反応副生成物が原料溶液中に不純物として混入してしまう。その結果、作製した試料においては高い結晶配向性が得られ難いという問題があった。

そこで、本研究では不純物の中で水に焦点を絞り、原料の精製段階において水分を効果的に除去できる手法を検討し、原料の高純度化による膜の通電特性の高性能化を行った。

3. 研究の方法

本研究では、原料溶液の高純度化においては塩の分解を防ぐ目的から加熱処理による精製は採用せず、精製時の減圧度と減圧保持時間の2つを制御因子とした。具体的には、Y、Ba、Cuそれぞれの出発試薬を三フッ化酢酸と反応させて前駆体を作製し、それらをメタノールに溶解してエバポレーターにより減圧精製する。この時、減圧度とその圧力での保持時間が原料中の水分濃度に与える影響を調査し、水分を効果的に除去するプロセスを考案した。作製した溶液の評価は、含有する水の濃度分析、超伝導膜作製後の組織の観察及び超電導特性の評価、の3つの因子により行った。具体的には、熱重量分析及び赤外吸収スペクトル分光法によって原料の水分濃度を定量した。また、成膜後の試料についてはX線回折(XRD)による生成相の同定、電子顕微鏡による微細組織観察、4端子法による臨界電流密度の測定を実施し、原料に対する膜質の評価を行った。ここで、実際に行う実験手順について以下に詳述する。

(1)原料溶液の合成及び精製

三フッ化酢酸塩の合成フローチャートを図3に示す。原料の合成段階における課題としては、最終原料中の金属モル比を確保するための金属三フッ化酢酸塩の収率の向上が挙げられる。その対策として、金属酢酸塩と三フッ化酢酸とのイオン交換反応を促進させた。具体的には、三フッ化酢酸は水に高い混和性を示すことを踏まえ、系内へ水分が混

入することに留意しながら実験を進めた。

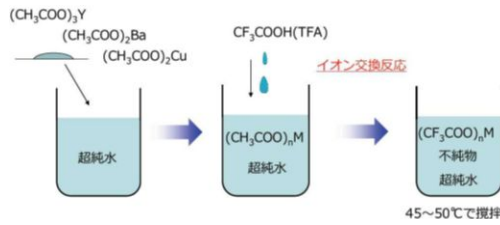
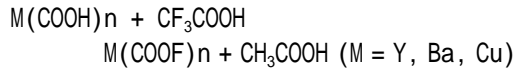


図 3. 原料溶液の合成フロー図

次に、合成した三フッ化酢酸塩の精製を行った。ここでは、前駆体中の不純物である酢酸と水の除去が課題であり、対策として、図 4 に示すような 2 段階での精製によって段階的に酢酸と水とを除去した。具体的には、エバポレーターを用いて 35 一定温度条件で異なる 4 条件にて減圧精製した。減圧度は、メタノール及び水の 35 における蒸気圧(それぞれ約 200hPa 及び約 55hPa)を考慮し、下記の 4 条件を設定した。

- 大気圧から 20hPa まで減圧
- 大気圧から 200hPa まで減圧
- 大気圧から 160hPa まで減圧し 10 時間保持
- 条件 の後で更に 20hPa まで減圧し 8 時間保持

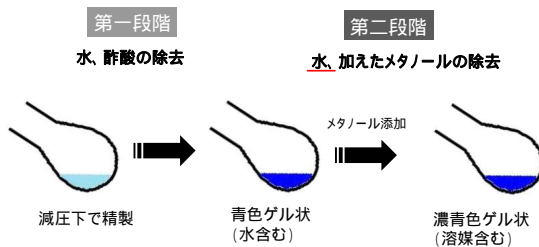


図 4. 原料溶液の 2 段階精製の模式図

(2) 水分濃度と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の膜質の相関調査

作製した原料溶液を LaAlO_3 基板上にスパインコートし、水蒸気を含む酸素中 400 での仮焼と水蒸気を含む $\text{Ar}-0.1\%\text{O}_2$ 雰囲気中 760 での本焼により YBCO 膜を得た。溶液中の水分濃度を FT-IR により測定した。YBCO 膜の結晶配向性を XRD、表面組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価し、液体窒素温度における臨界電流密度 (J_c) を 4 端子法により測定した。

(3) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の成長過程の考察と今後の課題及び対策の検討

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて得られた試料の微細組織を観察し、膜の成長過程を考察するとともに、更なる高 J_c 化への課題の

抽出及び対策について検討した。

4. 研究成果

(1) 原料溶液の合成及び精製

FT-IR にて原料溶液中の水分含有量を調べた結果、原料溶液の水分濃度は精製条件に大きく依存し、精製を進めるに従って原料中に含まれる水の濃度は低下した。具体的には、精製条件 では 5.5wt%、同 では 2.8wt%、同 では 1.9wt% となった。この要因としては、メタノールの蒸気圧よりも低圧に減圧することによりメタノールとともに水分を除去でき、その後、水の蒸気圧以下まで段階的に減圧することにより効果的に水分を除去できたと考えられる。特に、条件 及び 条件 では、メタノール溶媒の 35 における蒸気圧 (200hPa) よりも低圧に減圧することによって、メタノールと共に多くの水分を共沸により除去することができたものと考えられ、更に 条件 では、水の蒸気圧以下である 20hPa まで段階的に減圧精製することによって、水分を効果的に除去できたと考えられる。

(2) 水分濃度と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の膜質の相関調査

原料溶液中の水分濃度、各溶液から得られた YBCO 膜の XRD による測定結果 (005 ピーク強度及び半価幅、a 軸率)、SEM による a 軸粒の平均径、 J_c を表 1 にまとめた。原料溶液中の水分濃度は YBCO 膜の c 軸配向性や J_c に大きく影響を及ぼすことが示された。結晶性への影響としては、高い減圧度にて長時間精製することによって YBCO の a 軸率が減少し c 軸配向結晶粒の増大及び配向度が向上した。またこれら YBCO の結晶性の向上に起因して J_c が高性能化し、条件 に対する条件 の J_c において、約 4 倍の増加が認められた。

表 1 溶液中の水分濃度と膜質の関係

精製条件	~ 20hPa	~ 200hPa	10hr@160hPa	~8hr@20hPa
水分濃度 (wt%)	5.5	2.8	-	1.9
YBCO005 ピーク強度 / 膜厚にて規格化 (kcps)	1.5	1.8	2.1	3.7
YBCO005 ピーク半価幅 (°)	0.33	0.26	0.26	0.19
a 軸率 (%)	29	33	20	14
粒径 (µm)	~6.7	~1.7	~1.1	~0.4
J_c (MA/cm ²)	0.49	0.89	1.6	2.2

条件 及び条件 の原料溶液を用いて作製した YBCO 膜の表面組織 (SEM 像) を図 5 に示す。両者を比較すると、図中で矢印にて示した a 軸配向粒の量と大きさに顕著な違いが観察された。低い水分濃度の原料で作製した膜では粒径が大きく低減し、その結果、c 軸配向粒が増大して YBCO 膜の J_c が大きく改善された。このことから、YBCO 膜の高特性化に原料溶液の高純度化の効果が大きいことが示された。

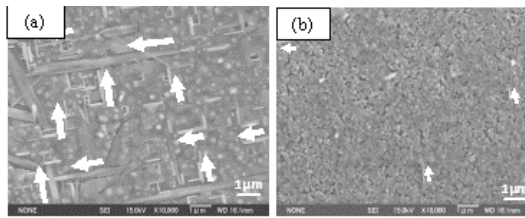


図 5. 条件 及び での原料にて作製した YBCO 膜の表面 SEM 像

(3) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の成長過程の考察と今後の課題及び対策の検討

条件 にて得た原料溶液を用いて作製した YBCO 膜の断面 TEM 像を図 6 に示す。膜中に多くの空隙や粗大な第二相の存在が確認された。この第二相はエネルギー分散型分光分析によって元素分析を行なったところ Y 及び Cu の酸化物であることが分かった。これら異相の存在は、通電時の有効断面積の低下や通電パスへの電力集中の原因となって電流輸送を阻害する原因となる。よって、更なる高 J_c 化には、原料溶液中の不純物(水分)の更なる除去に加え、熱処理条件の適正化による異相の生成抑制及び YBCO 膜の有効断面積の向上が重要であることが示された。

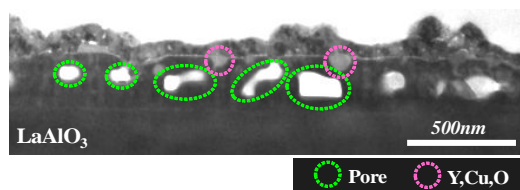


図 6. 条件 での原料にて作製した YBCO 膜の断面 TEM 像

以下に、 J_c を更に向上していくための今後の課題を整理し、それらの発生要因を基に対策を検討する。まず、課題としては上述したように主に下記の 3 つが挙げられる。

- a 空隙の抑制による緻密化
- b 第二相の抑制による YBCO 相の増大
- c a 軸粒低減による c 軸粒の増加

a において、空隙の発生原因は、本焼過程にて YBCO 結晶内に取り込まれた未反応相の固相内拡散による相変態に伴う未反応相と YBCO 相の密度差が原因で生じると考えられる。b の第二相については、仮焼から本焼時にかけての昇温時に生成した未反応相 (CuO や $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ など) の粒子が粗大化し、本焼過程において YBCO 相に変態しきれない場合に生じるものと推察される。また c における a 軸粒の発生については、本焼時の昇温速度が小さい場合は a 軸粒成長が進行するとされる 700 付近の低温度域を通過する時間が長く

なり、a 軸粒の生成を助長する。

上記 3 つの課題を解決する方法として、以下の対策が挙げられる。a の空隙に対しては、第二相となる粒子が粗大化することを防ぐことによって前駆体相から YBCO への相変態における前駆体相の体積収縮を低減させられることができれば、空隙の大きさを低減することができるかと推察される。具体的には、本焼の初期段階から粒子の大きさを微細化する必要があり、そのために特に仮焼過程において仮焼時間や温度の制御によってそれら粒子のオストワルド成長を抑制することが重要であると考えられる。b の第二相の抑制については、結晶化時に炉内へ導入する水蒸気ガスの高濃度化やガス流量の増加などによって前駆体の分解を促進させて YBCO の成長速度を上昇させることによって、高温に保たれる全体の反応時間を短くすることで未反応相の粒子の粗大化を防ぐことができる。また、c については昇温速度の高速化や熱処理時の導入ガス流量の増大あるいは水蒸気の高濃度化などによって、c 軸粒の結晶成長速度を高めることが有効であると考えられる。

まとめ

膜の結晶配向性や通電特性は、原料溶液の減圧精製プロセスに大きく依存することが明らかとなり、減圧度と減圧時間の適切な制御によって精製を効果的に行うことが可能であることが分かった。また、効果的に精製された高純度の原料溶液を用いて成膜することによって、試料の c 軸結晶配向性が向上 (a 軸粒の発生が低減) し、それに起因して通電特性が高性能化した。

一方で、得られた試料には空隙や未反応相、a 軸配向粒が混在していることが分かった。これら課題は原料溶液の更なる高純度化に加えて成膜プロセスの適切な制御によって改善されることが予想され、今後の更なる膜品向上による電流特性の向上に期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

大田 黒 賢也、紺屋和樹、西山武志、寺西 亮、金子賢治、山田和広、吉積 正晃、和泉 輝郎、溶液塗布熱分解法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜への BaHfO_3 ナノ粒子ピン止め点の導入、低温工学、査読有、Vol. 49、No. 3、2014、pp.145-149、https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcsj/49/3/49_145/_pdf
K.Konya、K.Ootaguro、T.Nishiyama、R.Teranishi、T.Kiss、K.Yamada、K.Kaneko、M.Yoshizumi、T.Izumi、Effect of holding temperature on microstructures and J_c properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-X}$ films

fabricated by TFA-MOD method、PhysicaC、
査読有、Vol.494、2013、 pp.144-147、
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2013.04.067>

〔学会発表〕(計6件)

寺西 亮、美谷章生、山田和広、金子 賢治、YBa₂Cu₃O_y 超伝導薄膜の組織及び特性に及ぼす原料溶液高純度化の効果、金属学会・鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 25 年度合同学術講演会、2013.

R.Teranishi、K.Konya、T.Nishiyama、K.Yamada、K.Kaneko、M.Yoshizumi、T.Izumi、Enhancement of current density in fields for YBa₂Cu₃O_y superconducting films by introducing nano-sized flux pinning centers、5th PCGMR/NCKU Symposium on “Nano - Technology/-Materials for Energy, Electronics and Others、2013.

R.Teranishi、K.Konya、T.Kiss、K.Yamada、K.Kaneko、M.Yoshizumi、T.Izumi、Growth process of YBCO films with BaZrO₃ nanoparticles by TFA-MOD method、26th International Symposium On Superconductivity、2013.

寺西 亮、紺屋和樹、木須 隆暢、山田和広、金子 賢治、吉積正晃、和泉輝郎、TFA-MOD 法により BaZrO₃ を導入した YBa₂Cu₃O_y 膜の結晶成長過程、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013.

寺西 亮、紺屋 和樹、山田 和広、金子 賢治、木須 隆暢、吉積正晃、和泉輝郎、TFA-MOD 法による BaZrO₃ を導入した YBa₂Cu₃O_y 膜の結晶成長過程、第 87 回 2013 年度春期低温工学超電導学会、2013.

R.Teranishi、K.Konya、K.Yamada、K.Kaneko、M.Yoshizumi、T.Izumi、T.Nishiyama、Enhancement of critical current density in fields for YBa₂Cu₃O_y films by introducing effective BaZrO₃ flux pinning centers、11th International Conference on Ferrites、2013.

〔その他〕

ホームページ等

<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺西 亮 (TERANISHI, Ryo)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：7 0 4 1 5 9 4 1