

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656580

研究課題名(和文)レアアース元素を用いないユビキタス元素酸化物高温超伝導材料の開発

研究課題名(英文)Development of rare-earth free superconducting wire consisting of ubiquitous elements

研究代表者

一野 祐亮 (Ichino, Yusuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90377812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：希土類元素を用いた酸化物超伝導線材は、次世代エネルギー技術の要素技術となっている。しかし、クラーク数の低いレアアース元素を用いている。本研究では、高いクラーク数元素で構成されるAE-Cu-O(AE=アルカリ土類)超伝導線材の実現を目指した基礎検討を行った。パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いてSr-Cu-OおよびBa-Cu-O薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。しかし、これらの薄膜の結晶構造は斜方晶構造であり、多くの酸素欠損が含まれていることがわかった。そこで、成膜後にオゾン雰囲気中で熱処理することによって強酸化したところ正方晶構造が得られ、酸素が導入されたことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Oxide superconducting wires including a rare-earth element is key technology for various energy applications in next generation. However, these wires include the rare-earth element of low Clarke number. In this study, we aimed to develop a high-Clarke-number AE-Cu-O (AE=alkaline earth) superconducting wire and investigated the fundamental study to grow the AE-Cu-O epitaxial film.

We successfully fabricated Sr-Cu-O and Ba-Cu-O epitaxial thin films by pulsed laser deposition method. However, the crystal structure of the films was orthorhombic and this means that there are many oxygen vacancies within the films. In order to introduce oxygen into the films, the films were annealed at ozone atmosphere after the deposition. As a result, the ozone-annealed films showed a tetragonal structure and we found that the oxygen was introduced into the films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：超伝導線材 銅酸化物 レアアースフリー 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 酸化物超伝導体(RE123、RE=Y、Nd、Gd などのレアアース元素)を用いた超伝導線材は、グリーンイノベーションに関わる次世代エネルギー技術の要素技術となっている。しかし、クラーク数の低いレアアース元素を用いているため、資源枯渇や原料入手が困難になる恐れがある。そのため、出来るだけクラーク数の高い元素を用いた超伝導線材の開発が必須である。そこで、クラーク数が高い元素で構成された AE-Cu-O 超伝導体に着目した。AE-Cu-O は高圧合成などの特別な合成方法を用いれば、90 K 以上の超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)が得られることが報告されている [Hiroi et al., Nature 364 (1993) 315]。また、分子線ビームエピタキシー法を用いて AE-Cu-O のエピタキシャル薄膜を作製した報告もあり、T<sub>c</sub> = 30 K 程度の試料が得られている [Karimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L127]。

### 2. 研究の目的

本研究では、高クラーク数 AE-Cu-O 超伝導線材の実現を目指した基礎検討として、クラーク数は高いが合成が困難である AE-Cu-O 超伝導体(AE=アルカリ土類)に着目し、エピタキシャル薄膜成長技術を用いて高い超伝導転移温度を持つ AE-Cu-O エピタキシャル超伝導薄膜を合成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

図 1 に AE-Cu-O の結晶構造を示す。この図に示した通り層状の結晶構造をしていることから、超伝導線材などの大電流応用に用いるためにはエピタキシャル成長を利用して、結晶成長方位をそろえた試料を得る必要がある。しかし、AE-Cu-O エピタキシャル薄膜を作製した結果、図 1 に示した酸素 O\* が欠損するために高い T<sub>c</sub> が得られないことが報告されている [Karimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L127]。そこで、本研究ではこの酸素欠損を無くすために、比較的高い酸素

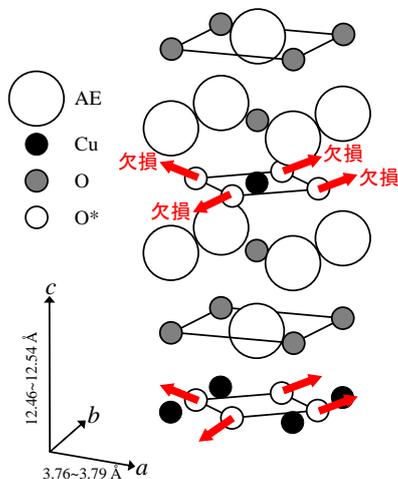


図 1: AE<sub>2</sub>CuO<sub>3+δ</sub> の結晶構造。酸素 O\* (白抜き円) が欠損しやすい。

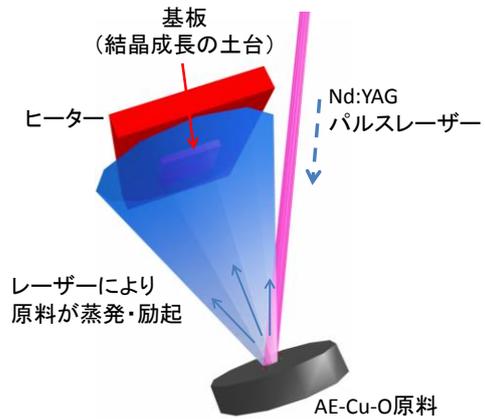


図 2: パルスレーザー蒸着(PLD)装置の俯瞰概略図。真空容器内に原料とヒーター、基板が設置されている。

圧力条件下でも薄膜を作製することができるパルスレーザー蒸着(PLD)法(図 2 参照)と AE<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> 原料を用いることで AE<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> (AE213, AE=Sr, Ba) 薄膜の作製を行った。レーザー源には 4 倍高調波 Nd:YAG パルスレーザーを用い、エネルギー密度 2 J/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数 2 Hz とした。基板には、LaAlO<sub>3</sub> 単結晶基板を用いた。成膜時の基板温度は 700~800°C (Sr213)、500~650°C (Ba213)、酸素圧力は 110 Pa とした。また、薄膜中の酸素欠損をさらに減少させるために、① 気圧の酸素気流中で 400°C の熱処理を行う酸素アニール、② 酸化剤 (BaO<sub>2</sub>、SrO<sub>2</sub>、両者の混合) に薄膜試料を埋設して熱処理する酸化剤アニールそして、③ 薄膜作製後に 1% 以下の濃度のオゾン雰囲気中で熱処理するオゾンアニールの三種類の熱処理についても検討を行った。

作製した試料の結晶構造は X 線回折法で評価した。また、超伝導特性は直流四端子法を用いて測定した。

### 4. 研究成果

PLD 法で作製した Sr213 薄膜は全ての成膜条件下において、X 線回折パターンから Sr213 (001)[100] // LaAlO<sub>3</sub>(001)[100] の結晶方位関係にあった。つまり、PLD 法によって Sr213 エピタキシャル薄膜を得ることに成功した。また、Ba213 薄膜については 600°C より低い基板温度でエピタキシャル薄膜を得ることができた。

これらの薄膜の結晶構造をさらに詳細に評価するため、X 線逆格子マッピング測定を行った。図 3 に逆格子マップを示す。この図から、Sr214 薄膜からの -2 0 14 反射と 0 -2 14 反射が見られた。これは、Sr213 薄膜の a 軸長と b 軸長に違いがあり、斜方晶構造を取っていることを示している。図 2 の O\* が欠損した場合、a 軸長と b 軸長が異なる斜方晶構造となり、非超伝導体であることが報告されている。つまり、本試料中にも多くの酸素欠損が含まれているために斜方晶構造となっていると考えられる。また、直流四端子法により電気抵抗を測定したところ、20 メガオーム以上の値を示す絶縁体であった。つまり、

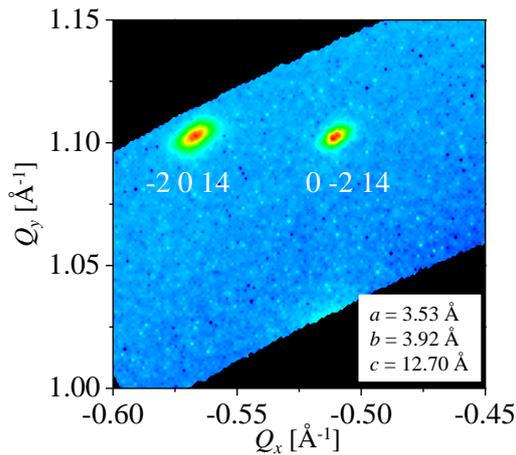


図 3: Sr213 薄膜の逆格子マップ。オゾンアニールは施していない。

比較的高い酸素圧力中で作製可能な PLD 法であっても、Sr213 薄膜中には多くの酸素欠損が含まれていることが明らかになった。

この酸素欠損を減少させるため、作製した薄膜に三種類のアニール処理を施した。図 4 に①1 気圧 400°C の酸素気流中における熱処理時間に対する Sr213 薄膜の電気抵抗と *c* 軸長を示す。図から、酸素中熱処理によって電気抵抗が 1 メガオーム以下まで低下したが、100 時間アニールをしても超伝導転移は認められなかった。また、結晶構造も斜方晶構造であり、この酸素アニール条件でもまだ多くの酸素欠損が含まれていることがわかった。

次に、②酸化剤アニールを行った。図 5 に各種酸化剤中に Sr213 薄膜を埋設して熱処理温度に対して *c* 軸長の変化を測定した結果を示す。なお、酸化剤としては 450°C において酸素を放出する BaO<sub>2</sub> 粉末と 215°C において酸素を放出する SrO<sub>2</sub> 粉末を用いた。また、両者の混合粉末も使用した。図から、BaO<sub>2</sub> と SrO<sub>2</sub> 単体では熱処理温度に対して *c* 軸長はほとんど変化せず、明確な傾向が得られなかった。それに対して、混合粉末の場合には、400 °C 付近で *c* 軸長が短くなる傾向が見られた。高压酸素条件下で合成された、*T<sub>c</sub>* = 90 K 程度を示す Sr213 パルクの報告では、*c* 軸長が 12.55 Å 程度であることから、混合粉末中の熱処理によって高压合成に近い結晶構造が出来つつあると考えられる。しかし、現時点ではまだ電気抵抗が高く、超伝導転移はしなかった。

次に、③成膜後に PLD 法の真空チャンバ内にオゾンを導入し、400~600°C の温度条件下でオゾンアニールを試みた。図 6 に、500°C でオゾンアニールした Sr213 薄膜の逆格子マップを示す。回折強度の都合上、図 3 とは異なる 1 0 11 反射を用いている。斜方晶の場合、1 0 11 反射と 0 1 11 反射が分離するが、図 6 では 1 0 11 反射しか確認出来なかったことから、正方晶 Sr213 が得られたと考えられる。

本研究では超伝導転移する AE-Cu-O 薄膜を得ることは出来なかったが、高濃度オゾン

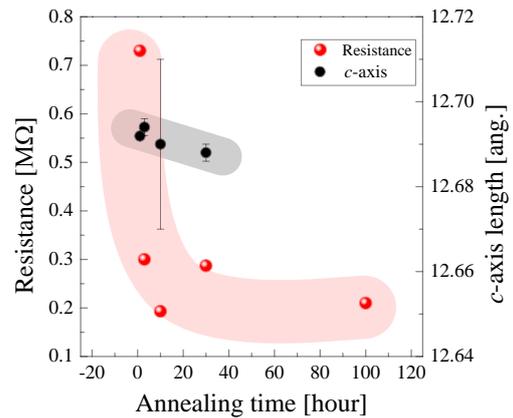


図 4: 1 気圧 400°C の酸素気流中における熱処理時間に対する Sr213 薄膜の電気抵抗と *c* 軸長。

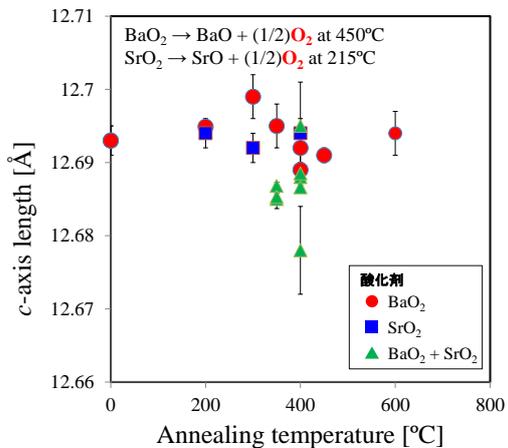


図 5: 各種酸化剤中に埋設した Sr213 薄膜の熱処理温度に対する *c* 軸長。

の使用などオゾンアニールの最適化によって超伝導転移する AE-Cu-O 薄膜を得ることが期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

① 杉原 和樹、山垣 陵太、一野 祐亮、吉田 隆、「オゾンアニールによる酸素導入が Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3+δ</sub> 薄膜の結晶構造に与える影響」、2014 年 5 月 26 日~2013 年 5 月 28 日、タワ

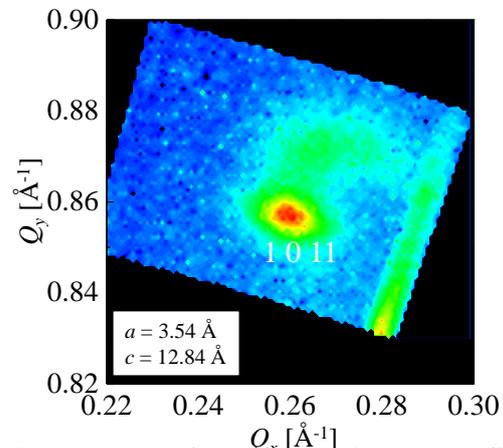


図 6: 500°C でオゾンアニールを施した Sr213 薄膜の逆格子マップ。

ーホール船堀（東京都）

② 一野 祐亮、山垣 陵太、杉原 和樹、吉田 隆、「 $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$ 薄膜の超伝導化による希土類フリー超伝導線材への挑戦」、2013年度第88回秋季低温工学・超電導学会、2013年12月4日～2013年12月6日、ウイック愛知（名古屋市）

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

一野 祐亮 (ICHINO, Yusuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90377812

### (2)連携研究者

吉田 隆 (YOSHIDA, Yutaka)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20314049

### (3)研究協力者

山垣 陵太 (YAMAGAKI, Ryota)

名古屋大学・工学研究科・大学院生

### (4)研究協力者

杉原 和樹 (SUGIHARA, Kazuki)

名古屋大学・工学研究科・大学院生