2017年1月26日



第34回無機材料に関する最近の研究成果発表会 ー材料研究に新しい風を-

## 高品質な銅酸化物高温超伝導膜の 新規低温製造プロセスの提案

# 島根大学 総合理工学研究科 物理·材料科学領域 助教

#### 舩木 修平

 $\begin{aligned} \text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y &\to \text{RE123} \\ \text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8 &\to \text{RE124} \end{aligned}$ 

発表のアウトライン



#### ✓背景

> 超伝導現象の発見,及び超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)の変遷
 > 超伝導の3つの臨界,及び高性能化への指針
 > RE123, RE124超伝導体の特徴,及び現状と課題
 > 目的・検討内容
 > KOH flux法

#### ✓研究成果

- ≻大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
   > 雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
   作製温度の低温下
- ≻後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

## 超伝導現象の発見 ~1911年~





・超伝導の発見 ・液体ヘリウムの精製



この後、金属系及び合金系の超伝導体が数々発見される

超伝導転移温度(T\_)の変遷



出典: http://www.spring8.or.jp/ja/news\_publications/press\_release/2016/160510/ (2016/12/9アクセス)

超伝導の3つの臨界( $T_c - B_c - J_c$ )

# SHIMANE

![](_page_4_Figure_2.jpeg)

![](_page_4_Figure_3.jpeg)

高性能化への指針(磁束のピン止め)

![](_page_5_Picture_1.jpeg)

![](_page_5_Figure_2.jpeg)

各次元のピンニングセンター(PC)

![](_page_6_Picture_1.jpeg)

![](_page_6_Figure_2.jpeg)

Fig. 超伝導体内に存在するピンニングセンターの概略図。

![](_page_7_Picture_0.jpeg)

![](_page_7_Picture_1.jpeg)

#### ✓背景

> 超伝導現象の発見,及び超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)の変遷
 > 超伝導の3つの臨界,及び高性能化への指針
 > RE123, RE124超伝導体の特徴,及び現状と課題
 > 目的・検討内容
 > KOH flux法

### ✓研究成果

大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
 雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
 作製温度の低温下

≻後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

## RE123, RE124超伝導体の特徴

![](_page_8_Figure_1.jpeg)

![](_page_8_Figure_2.jpeg)

液体窒素温度(77 K)下における応用が期待されているが, 電気的異方性を有するため配向プロセスが必要

![](_page_9_Picture_0.jpeg)

![](_page_9_Picture_1.jpeg)

![](_page_9_Figure_2.jpeg)

Schematic image of Coated Conductor tape

#### Coated Conductor方式

- ・金属テープ:機械的強度の確保
- ・配向層:粒界によるJ。低下を抑える
- ・複数のバリア層:金属原子の拡散の防止
- ・安定化層:超伝導膜を保護

![](_page_9_Figure_9.jpeg)

![](_page_9_Picture_10.jpeg)

![](_page_10_Picture_0.jpeg)

![](_page_10_Picture_1.jpeg)

## 低温かつ高速でRE124, RE123膜を成膜可能 とする簡易的な手法の確立

≻大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
 >雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
 作製温度の低温下
 >後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

#### KOHフラックスを用いたY124単結晶の低温合成

![](_page_11_Picture_1.jpeg)

#### Table. RE124結晶の作製方法

Fabrication method	<i>Temp</i> . [°C]	Pressure [atm]	<i>Time</i> [h]
Solid state reaction <sup>[1]</sup>	800	1	168
High-pressure synthesis <sup>[2]</sup>	1050	100	21
Molten alkali hydroxide <sup>[3]</sup>	700	1	~ 4

S. Adachi et al., Physica C 175 (1991) 523
 T. Miyatake et al., Nature 341 (1989) 41.
 Y. T. Song et al., J. Cryst. Growth 300 (2007) 263

- ✓ 溶融させた水酸化アルカリを 用いて低温で¥124単結晶を 作製
- ✓ CaをREサイトに置換させ
   キャリア濃度を制御すること
   でT<sub>c</sub>が91 Kまで上昇

![](_page_11_Picture_7.jpeg)

#### Fig. Y124単結晶のSEM像<sup>[3]</sup>

![](_page_11_Figure_9.jpeg)

![](_page_12_Picture_0.jpeg)

![](_page_12_Picture_1.jpeg)

#### ✓背景

> 超伝導現象の発見,及び超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)の変遷
> 超伝導の3つの臨界,及び高性能化への指針
> RE123, RE124超伝導体の特徴,及び現状と課題
> 目的・検討内容
> KOH flux法

### ✔研究成果

- 大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
   雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
   作製温度の低温下
- ≻後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

![](_page_13_Picture_0.jpeg)

![](_page_13_Picture_1.jpeg)

![](_page_13_Figure_2.jpeg)

![](_page_13_Figure_3.jpeg)

Y124膜及びYCa124膜の配向性 (T<sub>f</sub> = 641℃)

![](_page_14_Picture_1.jpeg)

![](_page_14_Figure_2.jpeg)

S. Funaki et al, Physics Procedia 27 (2012) 284

Y124膜及びYCa124膜の配向性 (T<sub>f</sub> = 641℃)

![](_page_15_Picture_1.jpeg)

![](_page_15_Figure_2.jpeg)

641℃という低温でも2軸配向したY124膜が得られた

Y124膜及びYCa124膜のT。

![](_page_16_Picture_1.jpeg)

![](_page_16_Figure_2.jpeg)

Fig. Y124及びYCa124膜のR-T曲線

S. Funaki et al, Physics Procedia 27 (2012) 284

Y124膜にCaをドープすることで、Tcreroが8K上昇

![](_page_17_Figure_1.jpeg)

![](_page_17_Figure_2.jpeg)

✓ Y/Ca置換量x=0において、595~697°Cで124相の強いc軸配向
 ✓ c軸配向領域及びhigh-T。領域がxの増加に従って低温側に遷移

## YCa124膜の不可逆磁場曲線

![](_page_18_Figure_1.jpeg)

Fig. Irreversibility lines of Y124, YCa124 film

## 作製温度による結晶粒径の変化

![](_page_19_Picture_1.jpeg)

![](_page_19_Figure_2.jpeg)

![](_page_20_Picture_0.jpeg)

![](_page_20_Figure_1.jpeg)

![](_page_20_Figure_2.jpeg)

YCa124膜のピンニングセンター

![](_page_21_Picture_1.jpeg)

![](_page_21_Figure_2.jpeg)

✓ Caドープにより多数のエッチピットが存在
 →転位によるピンニング効果で不可逆磁場が向上

YCa124膜のピンニングセンター

![](_page_22_Picture_1.jpeg)

![](_page_22_Figure_2.jpeg)

→余剰なCaによる析出物がピンニングセンター

他の超伝導体の不可逆磁場との比較

![](_page_23_Picture_1.jpeg)

![](_page_23_Figure_2.jpeg)

Fig. Irreversibility lines of various superconductor

![](_page_24_Picture_0.jpeg)

![](_page_24_Picture_1.jpeg)

#### ✓背景

超伝導現象の発見,及び超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)の変遷
 超伝導の3つの臨界,及び高性能化への指針
 RE123,RE124超伝導体の特徴,及び現状と課題
 目的・検討内容
 KOH flux法

### ✔研究成果

≻大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
 > 雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
 作製温度の低温下

≻後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

## YBCOの酸素圧力ー温度相図

![](_page_25_Picture_1.jpeg)

酸素分圧を低くすることで, 潜在的なT<sub>c</sub>が高い RE123膜の作製が可能?

![](_page_26_Picture_0.jpeg)

![](_page_26_Picture_1.jpeg)

![](_page_26_Figure_2.jpeg)

## Y123膜のXRD測定結果

![](_page_27_Figure_1.jpeg)

## Y123膜の表面写真

![](_page_28_Picture_1.jpeg)

![](_page_28_Figure_2.jpeg)

高品質な結晶成長で見られるスパイラル成長を確認

Y123膜の $\rho$ -Tカーブ及び $T_c$ 

![](_page_29_Picture_1.jpeg)

![](_page_29_Figure_2.jpeg)

650℃という低温下で,

高いT<sub>c</sub> = 90.4 Kを有するY123膜の作製に成功

## RE123のT<sub>c</sub>及びRE/Ba置換

![](_page_30_Picture_1.jpeg)

![](_page_30_Figure_2.jpeg)

#### KOHフラックス法によるNd123膜の低温成膜 @ air

![](_page_31_Picture_1.jpeg)

![](_page_31_Figure_2.jpeg)

S. Funaki et al, Physics Procedia 65 (2015) 125

KOHフラックス法によるNd123膜の低温成膜 @ air

![](_page_32_Picture_1.jpeg)

![](_page_32_Figure_2.jpeg)

S. Funaki et al, IEEE TAS 26 (2016) 7201404

![](_page_33_Picture_0.jpeg)

![](_page_33_Picture_1.jpeg)

#### ✓背景

> 超伝導現象の発見,及び超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)の変遷
> 超伝導の3つの臨界,及び高性能化への指針
> RE123, RE124超伝導体の特徴,及び現状と課題
> 目的・検討内容
> KOH flux法

### ✔研究成果

≻大気中において作製したRE124膜の磁場中特性の向上
 > 雰囲気制御によるRE123及びRE124膜の作製と、
 作製温度の低温下

≻後熱処理によるRE124 → RE123相変態と高特性化

## RE123, RE124超伝導体の特徴

![](_page_34_Figure_1.jpeg)

![](_page_34_Figure_2.jpeg)

## Ba原料変更による生成相の制御

![](_page_35_Picture_1.jpeg)

![](_page_35_Figure_2.jpeg)

using BaCO<sub>3</sub> and BaO<sub>2</sub>, respectively

Y. Miyachi et al, Physics Procedia 65 (2015) 129

実験方法 – 相変態によるEu123の形成

# SHEMANE

#### 相変態熱処理条件

使用膜	:Eu124/SrTiO <sub>3</sub> (NaOH-KOH共晶溶液, BaO <sub>2</sub> 使用, <b>475°C 成膜</b> )
熱処理温度	: 550~825°C
熱処理時間	:12時間
雰囲気	: P(O <sub>2</sub> )=0.2 atm, 10 <sup>-3</sup> atm, 10 <sup>-4</sup> atm, 10 <sup>-5</sup> atm (N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 混合ガス)

![](_page_36_Figure_4.jpeg)

- Eu124/SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜 膜のカット
- Eu124→Eu123相変態熱処理

![](_page_36_Figure_7.jpeg)

- 合成相・T<sub>c</sub>・面内の元素分布の評価

酸素雰囲気下で450°Cから徐冷

相変態熱処理で得られた膜の相の同定

![](_page_37_Figure_1.jpeg)

- P(O<sub>2</sub>)= 10<sup>-4</sup> atmのXRDの結果

Intensity [a.u.]

- 600°C → Eu247 (00*l*)からの回折
- 625,650°C → Eu123 (00*l*)からの回折
- 相変態熱処理後もc 軸配向を維持

Eu124膜の熱分解によるP(O<sub>2</sub>)-T相図

![](_page_38_Picture_1.jpeg)

![](_page_38_Figure_2.jpeg)

Eu124熱分解膜のP(O<sub>2</sub>)-T相図

- 酸素分圧の低下に従って、 相境界線が低温側に移動
- Y124と比較して、低い温度で相 境界線が存在
- Yでは見られない低酸素分圧に おけるEu247の生成
- P(O<sub>2</sub>) =10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>atmでは
   600°C前後の低い温度で
   相変態が可能

相変態熱処理膜のR-T測定

![](_page_39_Picture_1.jpeg)

![](_page_39_Figure_2.jpeg)

相変態膜におけるEu/Ba置換

![](_page_40_Figure_1.jpeg)

![](_page_40_Figure_2.jpeg)

## SEM-EDSによるCu析出挙動の観察

![](_page_41_Picture_1.jpeg)

![](_page_41_Figure_2.jpeg)

•As-grown(Eu124)膜
 ⇒ 各元素が均一に分布

![](_page_41_Picture_4.jpeg)

・相変態Eu123+Cu膜
 ⇒ 数µmのCuが析出

Cu析出挙動は温度によって異なり、 高温であるほど表面に析出

![](_page_41_Picture_7.jpeg)

![](_page_42_Picture_0.jpeg)

![](_page_42_Picture_1.jpeg)

#### KOHフラックスを用いて, 低温でRE124, RE123膜の作製を試み, 以下の知見を得た

- > 大気中・650°Cにおいて、2軸配向したY124膜を作製することに成功した
- > CaをドープしたYCa124膜は高いT<sub>c</sub>~90 Kを示した
- Y124膜は600~700°Cで強いc軸配向を示し、c軸配向領域及びhigh-T。領域が Y/Ca置換量の増加にともなって低温側に遷移した
- > Y/Ca置換量が多く、かつ低温であるほど高い不可逆磁場を示した
- > 低酸素分圧にすることで、550°C以上で2軸配向したY123膜の作製に成功した
- > 低酸素分圧下・650°Cで作製したY123膜は高い $T_c^{\text{zero}} = 90.4 \text{ K}$ を示した
- > 大気中・425°Cにおいて、2軸配向したNd123膜に作成に成功した
- > 作製温度の低温下にともなって、Nd/Ba置換が促進され $T_c$ が低下した
- RE124からの相変態熱処理を経ることで、全ての工程が600°C程度で、高T<sub>c</sub>かつ
   PCを含む高品質なRE123相を得ることに成功

![](_page_43_Picture_0.jpeg)

![](_page_43_Picture_1.jpeg)

## 本研究を遂行するにあたり,研究費をご支援 いただいた日本板硝子材料工学助成会に深く 感謝申し上げます.

また、本研究で得られた成果を国際会議で発 表するに際し、平成28年度の研究成果普及助 成のご支援をいただきました.

重ねて深謝申し上げます.