

## 前駆体を用いた酸化物高温超伝導薄膜作製に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 横山, 浩一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/1181">http://hdl.handle.net/10297/1181</a>

氏名・(本籍)	横 山 浩 一 (静岡県)	448
学位の種類	博 士 (工 学)	
学位記番号	工博甲第 277 号	
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 24 日	
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当	
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学	
学位論文題目	前駆体を用いた酸化物高温超伝導薄膜作製に関する研究	
論文審査委員	(委員長)	
	教授 江 間 義 則	教授 早 川 泰 弘
	教授 立 岡 浩 一	教授 喜 多 隆 介

## 論 文 内 容 の 要 旨

現在、酸化物高温超伝導体の応用に向けた研究が急速に進んでおり、すでに電力輸送分野においてはBi系酸化物高温超伝導体を用いた、電力ケーブルの実用化試験が行われている。今後、本材料の応用分野を更に拡大するには、送電ケーブルに用いる場合は数百Aという大電流輸送に伴う自己磁場に耐え得る材料が必要であり、また、マグネットや電力貯蔵装置、MRI等強磁場下での使用においては、磁場に強い材料が必要となる。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Y123)に代表されるREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE123, RE:希土類元素)系超伝導体は、磁場中でもBi系超伝導体に比べて高い臨界電流密度 $J_c$ を維持することができるため、次世代超伝導線材材料として精力的に研究が行われている。RE123系超伝導体の中でも、Y123超伝導体は最も早く発見されたことから、次世代線材材料の第一候補として多くの研究・報告がされてきた。しかし、近年RE123系超伝導体の中にはY123超伝導体よりも超伝導転移温度 $T_c$ が高いだけでなく、作製プロセスウィンドウが広いことや磁場中でより高い $J_c$ を示す材料があることが認識されてきている。

本研究では、超伝導薄膜の成膜条件の再現性が高く、大掛かりな装置を必要としないといった量産上の利点を持つバッチプロセスの実現を目指し、金属有機塩堆積(MOD)法及び電子ビーム蒸着法により室温で非晶質前駆体膜を作製し、これを熱処理することによりRE123超伝導薄膜を作製した。特に、MOD法では、実用化材料として適したRE123材料を見出すことを目的として、原料として金属ナフテン酸塩を用いてRE123(RE=Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La)薄膜を作製し、作製条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。また、原料にBaF<sub>2</sub>を含む前駆体膜からRE123薄膜の作製する方法(BaF<sub>2</sub>プロセス)では通常、膜中のFの除去及びRE123の結晶化のために、熱処理時に水蒸気の導入が必要とされてきた。しかし、水蒸気の導入を省略できれば、プロセスの

簡略化や薄膜全面における均一な超伝導特性が期待できる。そのため、本研究では、BaF<sub>2</sub>プロセスの一つとして、電子ビーム蒸着法を用いて前駆体膜を作製し、水蒸気を導入しない熱処理を行うことにより、Y123及びGd123薄膜を作製した。本論文は第六章に渡って構成されており、以下にその詳細を述べる。

第一章では、はじめに超伝導体発見の歴史と超伝導体の基本的な性質について述べ、本研究で作製したRE123系超伝導体の結晶構造及び諸物性について述べた。さらに、RE123超伝導薄膜を用いた線材応用の現状について述べ、本研究の背景及び目的について述べた。

第二章では、本研究で用いたMOD法及びBaF<sub>2</sub>プロセスによるRE123超伝導薄膜の作製方法及び作製条件について述べ、さらに、作製した薄膜の各種評価方法について述べた。

第三章では、原料として金属ナフテン酸塩を用いたMOD法によりMgO及びSrTiO<sub>3</sub>基板上にRE123 (RE=Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La) 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性を評価した。SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したYb123薄膜は89.5K、Er123薄膜は89.7K、Gd123薄膜は91.8Kという高い $T_c$ を示し、その中でも、800℃から900℃と広い温度域で面内配向した $c$ 軸配向膜が得られたGd123薄膜が、実用化に適したRE123材料の第一候補に挙げられることを述べた。また、MOD法における熱処理条件や基板の違いによる結晶配向挙動や超伝導特性への影響について、マイグレーションモデルや成長界面の原子配列等を挙げて、考察を行った。

第四章では、RE123のREが単元素ではなく、2種類の元素としたRE<sub>1-x</sub>RE'<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>混晶系超伝導薄膜が、より高い超伝導特性を示すことが近年報告されていることを受け、これまでに報告例がないMOD法による二元混晶系超伝導薄膜として、Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Yb/Nd123) ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 薄膜を作製し、Nd置換量による超伝導特性および結晶配向挙動への影響について調べた。Yb/Nd123薄膜は、Yb123薄膜の $T_c=89.5K$ よりも7K程度低下したが、Yb単元素の場合よりも広い温度域で、 $c$ 軸配向膜が得られることが分かった。この理由としては、固相法により作製したYb/Nd123を示差熱分析法により試料の分解温度を調べた結果、Yb123よりも融点が高いNd123を一部置換することにより、分解温度が上昇したことによることを明らかにした。

第五章では、水蒸気を導入しないBaF<sub>2</sub>プロセスにより作製したY123及びGd123薄膜の膜厚や熱処理条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について検討を行った。Y123薄膜が膜厚100nmの場合のみ良好な超伝導特性を示し、 $pO_2=10^{-3}atm$ の条件下で焼成した試料が $J_c=0.95MA/cm^2$  ( $T_c=91.6K$ )を示したのに対して、Gd123薄膜は膜厚が100及び200nmで良好な $c$ 軸配向を示し、 $T_c$ は最高で93.4K、 $J_c$ は最高で2.12MA/cm<sup>2</sup>という優れた超伝導特性を示した。また、Gd123薄膜はY123薄膜よりも広い酸素分圧下で良好な結晶性を示し、実用化に適した大きな利点を持つことを明らかにした。

第六章では、本研究を総括し、今後の展望について述べた。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、酸化物高温超伝導体を電力ケーブル、電力貯蔵装置や強磁場分野へ実用化するために必要な酸化物高温超伝導薄膜線材作製の研究に関するものである。本論文では、超伝導薄膜の成膜条件の再現性が高く、量産上の利点を持つプロセスの実現を目指し、金属有機塩堆積(MOD)法及び電子ビーム蒸着法により非晶質前駆体膜を用いた酸化物高温超伝導薄膜を作製するプロセスについて研究を行っている。特に、MOD法では、様々な材料について作製条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について明らかにしている。また、原料にBaF<sub>2</sub>を含む前駆体膜を用いて、従来とは異なり水蒸気を用いずに優れた特性を示す超伝導薄膜を作製することが可能であることを明らかにしている。

第一章では、本研究の背景及び目的として、超伝導体発見の歴史、超伝導体の基本的な性質、結晶構造及び諸物性について述べるとともに、RE123 (RE=Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La) 超伝導薄膜を用いた線材応用の現状について述べている。

第二章では、本研究で用いたMOD法及びBaF<sub>2</sub>プロセスによるRE123超伝導薄膜の作製方法及び作製条件について述べ、さらに、作製した薄膜の各種評価方法について述べている。

第三章では、原料として金属ナフテン酸塩を用いたMOD法によりRE123薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性を評価している。SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したYb123薄膜は89.5K、Er123薄膜は89.7K、Gd123薄膜は91.8Kという高いT<sub>c</sub>を示し、Gd123薄膜が、実用化に適した超伝導材料の第一候補に挙げられることを示している。また、結晶配向挙動について、マイグレーションモデルや成長界面の原子配列等を用いて考察を行っている。

第四章では、これまでに報告例がないMOD法によるYb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Yb/Nd123) 2元混晶系超伝導薄膜を作製し、Nd置換量による超伝導特性および結晶配向挙動への影響について調べ、Yb/Nd123薄膜はYb単元素の場合よりも広い温度域でc軸配向膜が得られることを明らかにしている。

第五章では、水蒸気を導入しないBaF<sub>2</sub>プロセスにより作製したY123及びGd123薄膜について、膜厚や熱処理条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について検討を行っている。Y123薄膜が膜厚100nmの場合のみ良好な超伝導特性(T<sub>c</sub>: 91.6K, J<sub>c</sub>: 0.95MA/cm<sup>2</sup>)を示したのに対して、Gd123薄膜は膜厚が100及び200nmでも優れた超伝導特性(T<sub>c</sub>: 93.4K, J<sub>c</sub>: 2.12MA/cm<sup>2</sup>)を示し、さらにGd123薄膜はY123薄膜よりも広い酸素分圧下で良好な結晶性を示し、実用化に適した大きな利点を持つことを明らかにしている。

以上のように、本研究は酸化物高温超伝導体の薄膜作製プロセスと超伝導特性に関し、多くの有意義な知見を得ており、工学上の寄与が大きい。よって、博士(工学)の学位を授与するに値すると認めるものである。