

博士論文（要約）

塩素添加によるフッ素フリーMOD法
YBCO 薄膜の結晶化促進と高機能化

元木 貴則

【序論】

希土類系銅酸化物高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)は液体窒素温度 77 K を超える高い臨界温度(T_c) ~ 92 K を有するため液体 He フリーでの高磁場発生コイルや電力輸送応用などに向けて世界的に研究開発が進められている。ゼロ抵抗で流すことのできる最大の電流密度(J_c)は超伝導体の配向状態によって 1,000 倍以上も大きく変化するため、通電方向に結晶面を揃えた配向材料の開発が不可欠である。本研究で対象とする薄膜線材応用では、配向基板表面からのエピタキシャル成長によって配向組織を形成する。

YBCO 薄膜の成膜手法の一つとして、目的となる金属組成比の有機金属塩を含む原料溶液を基板に塗布熱分解して薄膜を得る MOD(Metal-Organic Decomposition)法が知られている。MOD 法は、成膜の全行程が非真空プロセスであり、大出力レーザーなどの大型装置が不要で、管状炉のみを用いることから他の手法に比べて低コストであり工業化に適した手法であるといえる。MOD 法の中でも原料にトリフルオロ酢酸(CF_3COO -)塩を用いる手法が盛んに研究されているが、精密な水蒸気圧制御と長時間の熱処理を必要とし、発生するフッ化水素の除去が問題となる。

一方で、原料にフッ化物を用いない手法はフッ素フリーMOD(FF-MOD)法と呼ばれている。FF-MOD 法は、フッ化水素などの有毒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 YBCO 相の結晶成長速度が非常に早いため、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 法では結晶成長過程で不均一な核生成やポイドを生じることがあるため、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おり、磁場中で高い J_c 特性を有する薄膜が得られていない。

本論文では、このような FF-MOD 法を用いて、高 J_c 特性 YBCO 薄膜の作製、結晶成長機構と高 J_c 化メカニズムの解明および実用材料への展開を目的として研究を行った。

【実験方法】

原料溶液には、Y,Ba,Cu を目的の組成比になるように混合した有機金属塩溶液を用い、スピコートにより基板に塗布した。基板としては、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板および第 6 章では金属 Clad 基板を用いている。基板への塗布および酸素気流中、 $\sim 500^\circ\text{C}$ で有機物を分解する仮焼プロセスを複数回繰り返すことで前駆体仮焼膜を得た後、低酸素分圧下 ($P_{\text{O}_2} \sim 3, 10 \text{ Pa}$), $\sim 800^\circ\text{C}$ で焼成を行い基板から YBCO 超伝導相をエピタキシャル成長させた。キャリア量制御のために、最後に酸素気流中でのアニール処理を行い最適ドーピング状態の YBCO 薄膜を得た。得られた薄膜の膜厚はおよそ $0.4 \mu\text{m}$ であり、XRD, SQUID 磁束計, 四端子法通電測定, 誘導法, SEM, TEM, STEM, EPMA, EDS など種々の手法で構成相や配向状態、超伝導特性、表面・断面微細組織、元素分布を評価した。

【結果と考察】

第3章 YBCO 薄膜への Cl 添加効果

原料の有機金属塩溶液に塩酸を混合して Cl を添加することにより、膜中に組成式 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ (Ba2342) で表される酸塩化物が析出することを見出した。Fig. 1 に示すように、Ba2342 は YBCO と同様の層状の結晶構造を有しており、サイズのほとんど等しい銅酸素面を持つ。このような結晶構造から、Ba2342 は YBCO に対して ab 面内に 45° 回転することで格子の整合性が極めて高くなることが予想されるが、実際に Ba2342 は YBCO に対して 45° 回転して c 軸配向して析出していることを X 線回折等の解析から明らかにした。無添加 YBCO 薄膜に比べ、Cl 添加を行うことで再現性良く強く 2 軸配向した YBCO 薄膜が得られることが明らかになり、Cl 添加によって YBCO の結晶化が促進されることが示唆された。さらに、Cl 添加による T_c の低下は全く見られず、結晶性の改善を反映して低磁場・高磁場下の J_c 特性をとともに改善することに成功した。

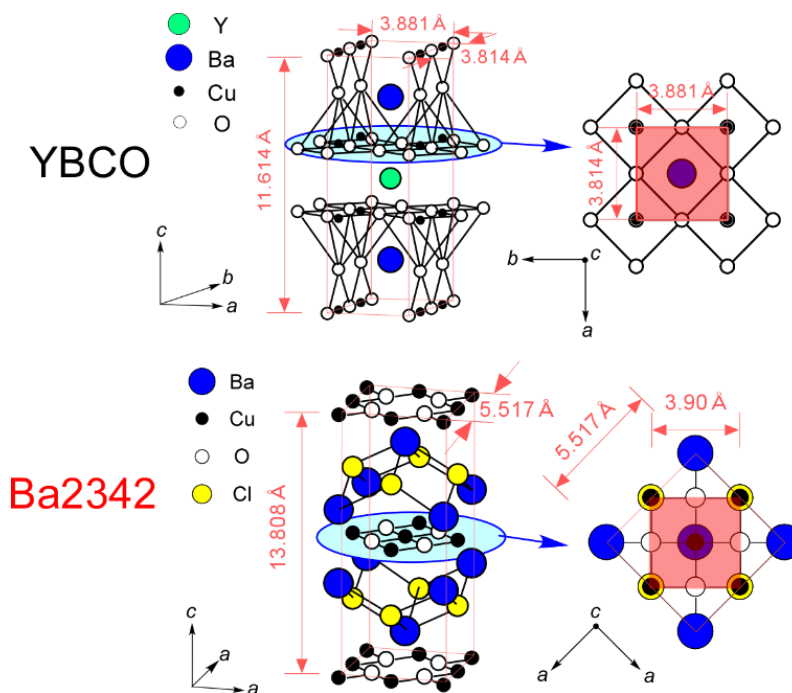


Fig. 1. YBCO および Ba2342 の結晶構造の比較

第4章 Cl 添加 YBCO 薄膜の成長機構

第3章では、Cl 添加によって酸塩化物 Ba2342 が析出し、YBCO の結晶化が促進されることが示唆された。第4章では、前駆体仮焼膜や焼成途中の構成相の変化および断面微細組織を詳細に観察することで Cl 添加 YBCO 薄膜の成長機構の解明を試みた。焼成途中の構成相の変化を調べることで、昇温過程で仮焼膜を構成する BaCO_3 の分解がはじまると同時に無配向の YBCO が膜中に生成することが明らかになった。さらに昇温すると、Fig. 2 に示すように、 $\sim 750^\circ\text{C}$ において YBCO が基板からエピタキシャル成長

を開始し、それと同時に Ba2342 も c 軸配向組織を形成しはじめた。~800°C までの昇温で急激に YBCO の c 軸配向が進行した。基板からエピタキシャル成長した YBCO が膜中の無配向の粒を取り込み再配向させるという成長機構が明らかになった。

無添加薄膜では焼成後も無配向粒が残存した一方、Cl 添加薄膜ではこのような無配向粒はほとんど完全に消失し、強く c 軸配向した薄膜が得られた。膜中に配向して析出した Ba2342 には積層欠陥などの格子の乱れがほとんどなく、さらに YBCO と格子整合性が極めて高い。このような強固な Ba2342 結晶を核として YBCO の結晶化や再配向が促進されたと考えられる。通常不純物添加を行うと、添加量に比例して母相の配向が乱れるが、この Ba2342 酸塩化物はこれまでの常識とは異なり超伝導母相の配向を促進するという全く新しいはたらきを有する不純物であることが示された。

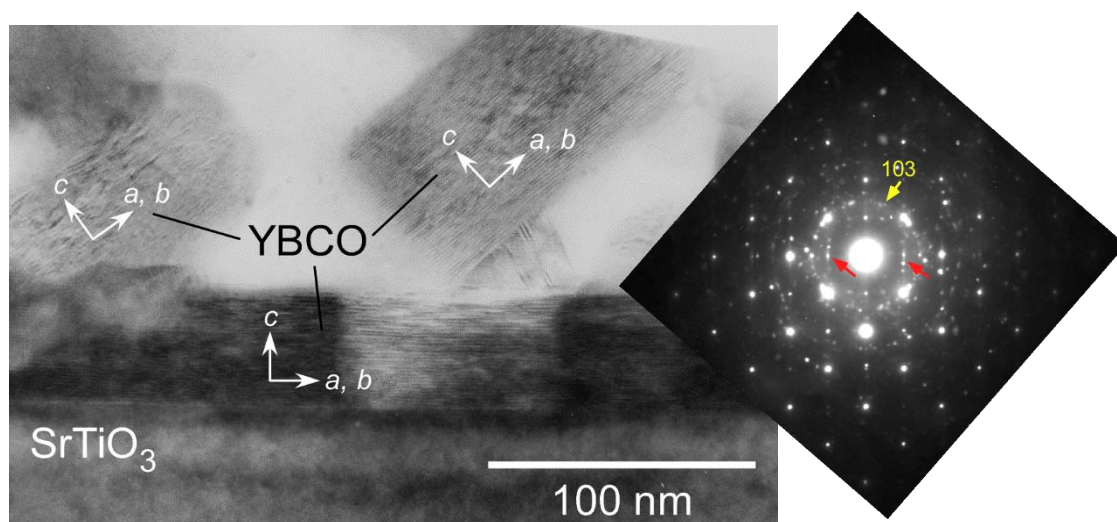


Fig. 2. Cl 添加 YBCO 薄膜の焼成途中における断面微細組織と対応する範囲の電子線回折像

第 5 章 Cl と不純物金属の共添加効果

BaMO₃ ($M = \text{Zr, Sn, Hf, etc}$) ペロブスカイト型酸化物は成膜手法を問わず YBCO 薄膜中に導入されており、特に有効なピンニングセンターとして大きく J_c 特性改善に寄与することが知られている。しかし、FF-MOD 法においては、このような不純物添加を行うと膜中の不均一核生成に由来して大きく薄膜の配向が乱れてしまうため、不純物添加による特性改善の報告例が非常に少ない。

第 4 章までの結果から、Cl 添加で生成する Ba2342 が YBCO の結晶化を促進するはたらきを有することが明らかになっている。第 5 章では Cl と不純物金属を共添加することでピンニングセンターの導入を試み、結晶の配向を乱すことなく微細なナノ粒子を導入することに成功した。例えば(Cl,Sn)の共添加薄膜の断面組織と元素マッピングを Fig. 3 に示す。Ba2342 の析出とともに微細な Sn を含む粒子が膜中に分散していることが

確認された。このような微細な不純物の導入によって J_c 特性の大幅な改善を達成し、最大ピンニング力密度にして 2 倍以上向上させることに成功した。Fig. 4 に無添加, Cl 添加, (Cl,Hf) 共添加, (Cl,Sn) 共添加 YBCO 薄膜の 77 K における J_c の磁場印加角度依存性を示す。無添加薄膜に比べて Cl 添加薄膜では結晶性の改善を反映して J_c 特性が改善し、さらに (Cl,Sn) の共添加を行うことで、ナノ粒子が導入され磁場印角度に依らない等方的な J_c の改善が見られた。Cl 添加や Cl と不純物金属の共添加を行うことで微細組織を反映した特徴的なピンニング特性が見られており、詳細な組織観察を通じてこのような種々のピンニング機構と微細組織との対応を明らかにした。

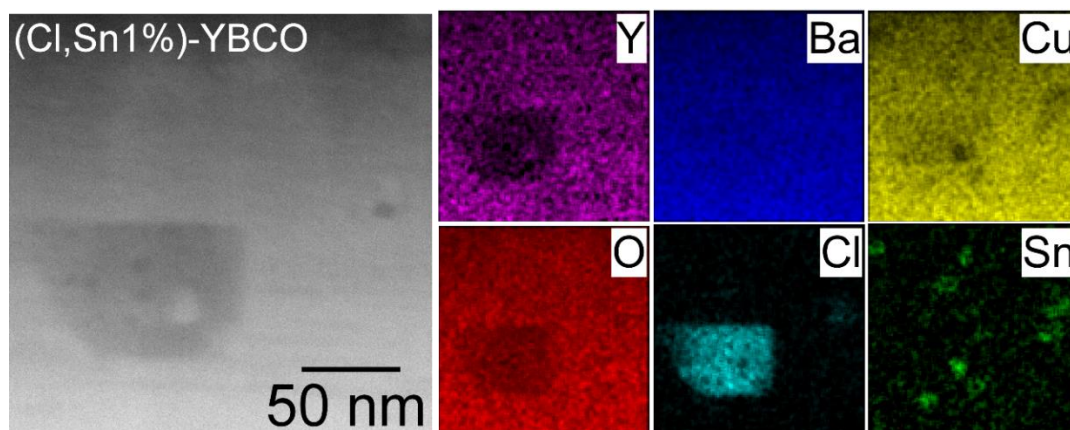


Fig. 3. (Cl,Sn)共添加 YBCO 薄膜の断面 STEM 像と元素マッピング

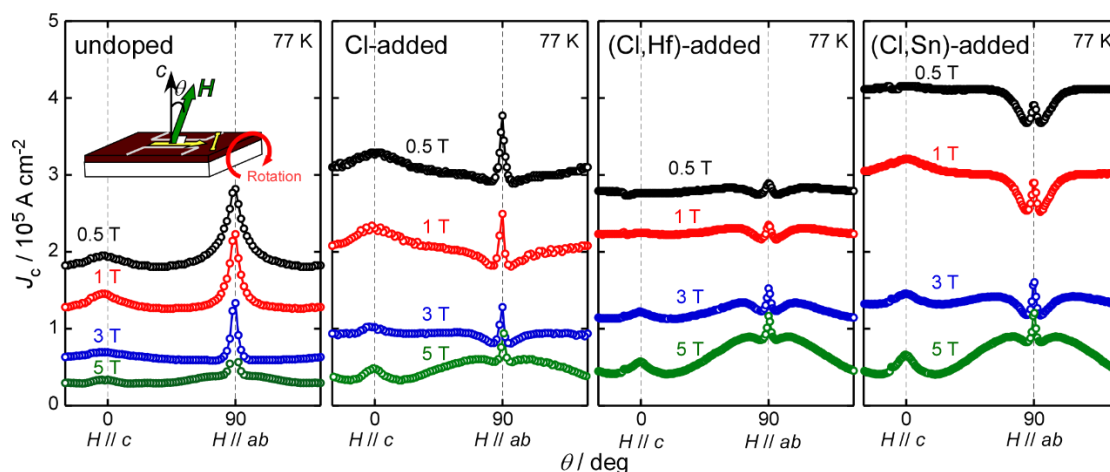


Fig. 4. 無添加, Cl 添加, (Cl,Hf) 共添加, (Cl,Sn) 共添加 YBCO 薄膜の 77 K における J_c の磁場印加角度依存性

第6章 金属 Clad 基板上 YBCO 薄膜の作製

第6章では実用化を視野に入れ、Fig. 5 に示すような複数の2軸配向中間層を有する長尺化可能な金属 Clad 基板を用いて YBCO 薄膜を作製した。金属 Clad 基板上における Cl 添加効果を明らかにするとともに、焼成条件の系統的な検討を行い、高臨界電流 (I_c) を示す薄膜作製を試みた。

Fig. 6 に示すように、Cl 添加を行うことで成膜可能な条件が大きく拡大し、例えば、1 min 焼成や従来条件よりも 50°C 程度低温での焼成においても高特性な配向膜が得られることが明らかになった。Cl 添加を行い酸素分圧 3 Pa, 740°C, 18 h 焼成することで、1 cm 幅当たり 100 A を超える I_c (77 K, ~0 T) を示す薄膜の作製に成功した。金属 Clad 基板上においても Cl 添加は極めて重要な役割を果たしており、この成膜条件の大幅な拡大は実用線材化プロセスにおいて大きく貢献すると考えられる。

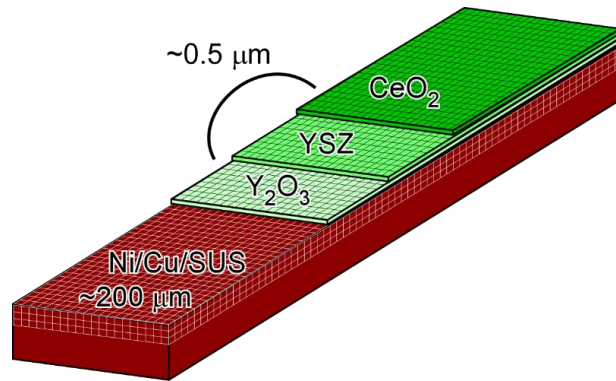


Fig. 5. 金属 Clad 基板の模式図

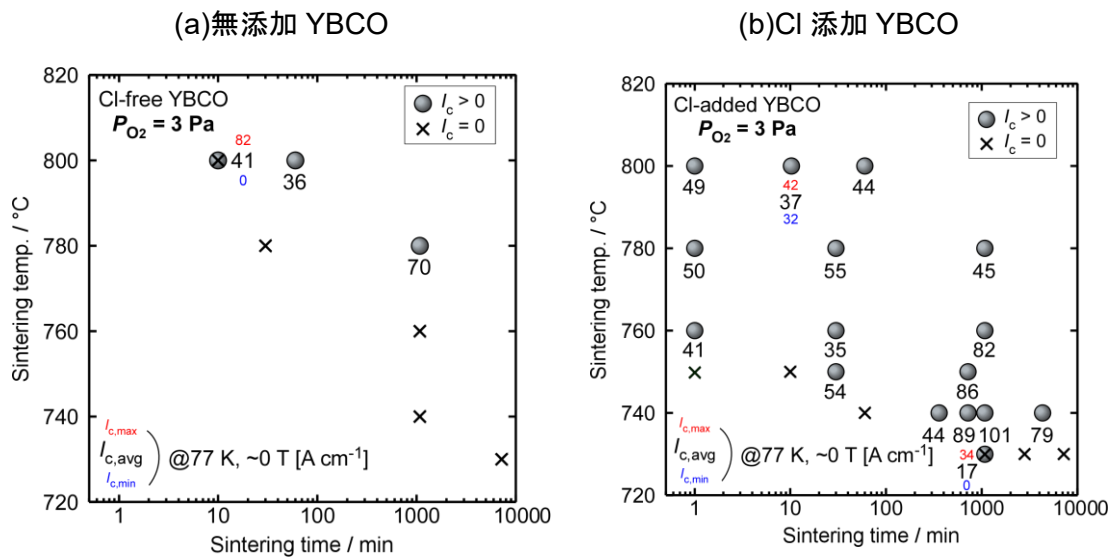


Fig. 6. (a)無添加および(b)Cl 添加 YBCO 薄膜の焼成条件と I_c の関係

第7章 GdBCO 薄膜と Br 添加 YBCO 薄膜の作製

第7章では、本論文の内容に関連する研究として、希土類として Gd を用いた GdBCO 薄膜作製の試みと、ハロゲン元素として Cl の代わりに Br を添加した YBCO 薄膜の作製の試みを記述した。

【結論】

種々の超伝導薄膜作製法の中でも FF-MOD 法は全行程が常圧の溶液法による極めて低コストなプロセスであり、有害なガスの発生がなく、さらに短時間での成膜も可能であることから最も工業化に適した手法であると言える。しかし、ボイドや配向の乱れない均質な薄膜を再現性良く得ることが難しく、輸送電流特性は低い水準に留まっていたため、FF-MOD 法を用いた量産薄膜線材の開発には至っていない。

本論文では、FF-MOD 法において、Cl 添加を行うことで再現性良く配向膜が得られることを明らかにし、Cl 添加によって生成する Ba₂342 酸塩化物が YBCO 超伝導相の結晶化を促進するメカニズムを解明した。さらに、FF-MOD 法においては従来導入の困難であった不純物金属を Cl と共添加することで、配向を乱すことなく膜中にナノ粒子として導入することに成功し、大幅な特性改善を達成した。さらに、実用線材化を目的とした金属基板への展開も試み、Cl 添加によって大幅に成膜条件が拡大することを見出した。従来よりも 50°C 程度低温での焼成を行うことで、液体窒素温度、無磁場下において 1 cm 幅当たりの I_c が 100 A を超える薄膜の作製に成功した。

以上、Cl 添加には、結晶化促進や成膜条件の大幅な拡大(低温化・短時間化)など配向薄膜作製に極めて有効な様々な寄与があることを明らかにした。Ba₂342 のように、不純物が母相の結晶化を促進するという考えはこれまでの常識に反した全く新しいものであり、今後このような技術を用いたさらなる材料開発・応用の展開が期待される。

【業績・発表状況（2014年4月～）】

学術論文（査読有り）

1. T. Motoki, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, G. Honda and T. Nagaishi, “**Dramatic effects of chlorine doping on J_c and microstructure of fluorine-free MOD Y123 thin films**”, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 095017 (2014). (Accepted 2014/5/8)
2. T. Motoki, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio, J. Roh, T. Tohei, Y. Ikuhara, S. Horii, T. Doi, G. Honda and T. Nagaishi, “**Microstructures and improved J_c - H characteristics of Cl-containing YBCO thin films prepared by fluorine-free MOD method**”, *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 015006 (2016). (Accepted 2015/10/28)
3. Y. Setoyama, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, S. Awaji, K. Kon, N. Ichikawa, S. Inamori and K. Naito, “**Effects of densification of precursor pellets on microstructures and critical current properties of YBCO melt-solidified bulks**”, *Physica C* **531**, 79–84 (2016). (Accepted 2016/11/2)
4. T. Motoki, S. Ikeda, G. Honda, T. Nagaishi, S. Nakamura and J. Shimoyama, “**Dramatic effects of chlorine addition on expanding synthesis conditions for fluorine-free metal-organic decomposition $YBa_2Cu_3O_7$ films**”, *Applied Physics Express* **10**, 023102 (2017). (Accepted 2016/12/13, 2017年 Spotlights 論文に選出)
5. Y. Takeda, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, T. Nakashima, T. Kagiya, S. Kobayashi, K. Hayashi, “**Fabrication of Bi2223 bulks with high critical current properties sintered in Ag tubes**”, *Physica C* **534**, 9–12 (2017). (Accepted 2016/12/17)
6. Y. Setoyama, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, K. Murakami and T. Terai, “**Potential for improvement of pinning properties for REBCO melt-textured bulks by high energy electron irradiation**”, *Physica C* **537**, 5–9 (2017). (Accepted 2017/4/24)

国際会議発表（査読有り）

1. T. Motoki, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, G. Honda, T. Nagaishi, “**Effects of Co-Doping on Cl-doped Y123 Thin Films Prepared by Fluorine-Free MOD Method**”, *27th International Symposium on Superconductivity*, Tokyo, Japan, Nov. 25–27, 2014 (Poster).
2. T. Motoki, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, Y. Ikuhara, S. Horii, T. Doi, G. Honda, T. Nagaishi, “**Doping effects of Cl on the magnetic angular dependence of J_c of fluorine-free MOD Y123 films**”, *12th European Conference on Applied Superconductivity*, Lyon, France, Sep. 6–10, 2015 (Poster).
3. T. Motoki, J. Shimoyama, H. Ogino, J. Roh, T. Tohei, Y. Ikuhara, K. Kishio, “**Characteristic microstructures observed in Cl-doped YBCO superconducting thin films prepared by fluorine-free MOD method**”, *2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science*, Tokyo, Japan, Nov. 19–21, 2015 (Poster).
4. T. Motoki, S. Ikeda, J. Shimoyama, K. Kishio, G. Honda, T. Nagaishi, “**Studies on synthesis conditions of Cl-doped YBCO thin films using fluorine-free MOD method**”, *50th Applied Superconductivity Conference*, Denver, USA, Sep. 5–9, 2016 (Poster).
5. T. Motoki, S. Ikeda, G. Honda, T. Nagaishi, S. Nakamura, T. Doi, J. Shimoyama, “**Largely Expanded Sintering Conditions Achieved by Cl-addition to Fluorine-Free MOD Processed YBCO Films**”, *1st Asian International Cryogenic Materials Conference and 50th Cryogenics and Superconductivity Society of Japan*, Kanazawa, Japan, Nov. 7–10, 2016 (Poster).

国内会議発表（査読無し）

1. 元木 貴則, 下山 淳一, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二, 本田 元気, 永石 竜起, 黒川 哲平, 『FF-MOD 法による Cl ドープ RE123 配向膜の作製』, 第 89 回春季低温工学・超電導学会, 東京, 2014 年 5 月 26 日–28 日 (口頭発表).
2. 元木 貴則, 下山 淳一, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二, 堀井 滋, 土井 俊哉, 本田 元気, 永石 竜起, 黒川 哲平, 『FF-MOD 法 Y123 薄膜材料への Cl ドープ効果』, 第 90 回秋季低温工学・超電導学会, 福島, 2014 年 11 月 5 日–7 日 (口頭発表).
3. 元木 貴則, 下山 淳一, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二, 幾原 雄一, 堀井 滋, 土井 俊哉, 本田 元気, 永石 竜起, 『フッ素フリー-MOD 法 Y123 薄膜の J_c および 微細組織に対する Cl ドープ効果』, 第 91 回春季低温工学・超電導学会, 筑波, 2015 年 5 月 27 日–29 日 (口頭発表).
4. 元木 貴則, 下山 淳一, 荻野 拓, 岸尾 光二, 幾原 雄一, 本田 元気, 永石 竜起, 『低温焼成によるフッ素フリー-MOD 法 YBCO 配向膜の作製』, 第 92 回秋季低温工学・超電導学会, 姫路, 2015 年 12 月 2–4 日 (口頭発表).
5. 元木 貴則, 下山 淳一, 中村 新一, 本田 元気, 永石 竜起, 『フッ素フリー-MOD 法による GdBCO 配向膜の作製』, 第 93 回春季低温工学・超電導学会, 東京, 2016 年 5 月 30–6 月 1 日 (口頭発表).
6. 元木 貴則, 池田 周平, 中村 新一, 本田 元気, 永石 竜起, 土井 俊哉, 下山 淳一, 『フッ素フリー-MOD 法 YBCO 薄膜へのオキシハライド導入効果』, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017 年 3 月 14–17 日 (口頭発表).
7. 元木 貴則, 池田 周平, 中村 新一, 下山 淳一, 土井 俊哉, 本田 元気, 永石 竜起, 『酸ハロゲン化合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, 東京, 2017 年 5 月 22–24 日 (口頭発表).

受賞

1. 平成 26 年度優良発表賞, 低温工学・超電導学会 (2014 年 5 月)
2. Best Asian Award, *2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science* (2015 年 11 月)
3. Outstanding Poster Presentation Award, *1st Asian ICMC and 50th CSSJ* (2016 年 11 月)