

REBCO 系超伝導体の低温形成プロセス並びに
転移温度向上に関する研究

宮 地 優 悟

島根大学大学院総合理工学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1. はじめに	1
1.2. 超伝導体発見の歴史.....	1
1.3. 超伝導体の基本特性.....	3
1.3.1. 超伝導転移温度 (T_c)・臨界磁場 (H_c)・臨界電流密度 (J_c)	3
1.3.2. マイスナー効果.....	3
1.3.3. 第一種超伝導体・第二種超伝導体と混合状態・磁気相図.....	5
1.3.4. 混合状態の第二種超伝導体における磁束量子.....	6
1.3.5. 銅酸化物超伝導体の応用範囲とその改善.....	9
1.4. REBCO系超伝導体の物性.....	10
1.4.1. Y123超伝導体の概要.....	10
1.4.2. Y124超伝導体の概要.....	15
1.5. REBCO系超伝導体の線材応用と課題.....	19
1.5.1. REBCO系超伝導体の粒界特性.....	20
1.5.2. コーテッドコンダクター方式の概要.....	21
1.5.3. コーテッドコンダクター方式の課題.....	23
1.6. 熔融水酸化物法 (Molten hydroxide method)	24
1.6.1. 熔融水酸化物法の概略.....	24
1.6.2. 熔融水酸化物法による RE124・RE123の成膜とその課題.....	25
1.7. 本論文の研究目的並びに構成.....	28
1.7.1. 本論文の研究目的・検討内容.....	28
1.7.2. 本論文の構成.....	28
参考文献.....	30
第2章 装置原理	35
2.1. XRD (X-Ray Diffractometer)	36
2.1.1. 2θ - θ 法	36
2.1.2. θ スキャン(ロックンクカーブ測定).....	36
2.1.3. ϕ スキャン測定	37
2.2. 走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope).....	39
2.2.1. 電子線源.....	39
2.2.2. レンズ・走査コイル.....	40
2.2.3. 検出器	40
2.2.4. 二次電子による像の観察.....	40

2.3.	超伝導量子干渉計(SQUID: Superconducting QUantum Interference Device).....	41
2.4.	冷凍機と直流四端子法による電気抵抗値の温度依存性の測定.....	43
2.4.1.	直流四端子法.....	43
2.4.2.	GM 冷凍機.....	43
2.4.3.	電気抵抗測定による T_c の決定方法.....	44
第3章	NaOH-KOH 共晶溶液を用いた Eu123・Eu124 の低温合成と成膜への応用.....	45
3.1.	研究背景・研究目的.....	45
3.2.	実験方法.....	46
3.3.	フラックスとして KOH を用いた際の、 $RE_2Cu_2O_x$ 相の生成による RE123・RE124 相の生成阻害.....	49
3.4.	フラックスとして KOH を用いた際の Eu123・Eu124 の成膜下限温度の検討.....	53
3.5.	フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の成膜下限温度の検討並びに得られた膜の結晶性・超伝導特性の評価.....	55
3.5.1.	フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の成膜下限温度の検討...55	
3.5.2.	フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて成膜した Eu123 及び Eu124 の膜厚の温度依存性.....	59
3.5.3.	フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C の低温で成膜した Eu123・Eu124 膜の結晶配向性の評価.....	61
3.5.4.	フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて成膜した Eu123・Eu124 膜の超伝導特性の評価.....	64
3.6.	結言.....	66
	参考文献.....	68
第4章	熔融水酸化物法で成膜された Eu124 膜の熱分解による Eu123 膜の低温形成.....	69
4.1.	緒言.....	69
4.2.	実験方法.....	70
4.2.1.	熔融水酸化物法による Eu124 膜の成膜.....	70
4.2.2.	Eu124 の熱分解処理並び特性評価.....	70
4.3.	熱分解で形成された膜の結晶相.....	72
4.4.	熱分解によって形成された膜の結晶配向性.....	73
4.5.	Eu124 膜への熱処理時の酸素分圧-温度条件と得られる結晶相の関係.....	74
4.6.	熱分解前後の膜の面内における Cu 元素の分布.....	74
4.7.	熱分解で得られた膜の電気抵抗率の温度依存性.....	77
4.8.	結言.....	80
	参考文献.....	81
第5章	熔融水酸化物法による Y124 のストロンチウム添加効果.....	82
5.1.	研究目的・背景.....	82

5.2.	実験方法	84
5.3.	640°C で合成を行った Y124 の c 軸長並びに T_c の Sr 添加量依存性	86
5.3.1.	640°C で合成を行った試料の相の同定.....	86
5.3.2.	640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 の磁気モーメントの温度依存性	86
5.3.3.	640°C で合成を行った Y124 の T_c と c 軸長の Sr 添加量依存性	87
5.4.	Sr 添加 Y124 の c 軸長、 T_c の合成温度依存性.....	89
5.4.1.	種々の温度で合成された Sr 添加 Y124 の相の同定.....	89
5.4.2.	種々の温度で合成された Sr 添加 Y124 の磁気モーメントの温度依存性.....	90
5.4.3.	Sr 添加 Y124 の c 軸長、 T_c の合成温度依存性.....	93
5.4.4.	シミュレーションによって決定した Sr の Ba と Y に対する置換量と T_c の関係	95
5.5.	総括	101
	参考文献	103
第 6 章	熔融水酸化物法による高 T_c スترونチウム添加 Y124 膜の成膜と評価	105
6.1.	研究目的・背景.....	105
6.2.	実験方法	105
6.3.	Sr 添加 Y124 膜の結晶配向性	105
6.4.	NdGaO ₃ 上 Sr 添加 Y124 膜の超伝導転移温度の温度依存性	107
6.5.	結言	111
	参考文献	112
第 7 章	総括	113
	謝辞	115
	研究業績	116

第1章 序論

1.1. はじめに

超伝導現象の発見から1世紀以上が経過し、昨今では SQUID や NMR を始めとする分析機器や MRI などの医療機器、リニアモーターカーの浮上用マグネットなど、既に利用可能なものから将来利用できるものまで、今や我々の生活に必要な不可欠な技術となりつつある。2015年には H₂S が 155 GPa、203 K で超伝導転移を示すことが報告され^[1]、さらに 2019年にはランタン水素化合物が 200 GPa で 260 K の転移温度を示すことが報告されるなど^[2]、もはや室温超伝導体の発見も秒読みの段階となってきた。このような時代の流れの中ではあるが、本論文で取り扱う REBCO 系超伝導体は転移温度が 90 K 前後ながらも、その磁場中電気輸送特性の高さから高温超伝導体の中でも未だに盛んに応用研究が行われ、実用化が期待されている物質である。本論文においては REBCO 系超伝導体の応用に向けた低コスト作製プロセス並びに、転移温度向上に関する研究をまとめる。

1.2. 超伝導体発見の歴史

銅や銀などの金属で電気を流しやすいと物質であっても、常伝導状態においては有限の電気伝導率を示す。1862年に A. Matthiessen によって金属の電気抵抗が温度の低下に伴って減少することが示されたため^[3]、H.K. Onnes は絶対零度においては金属の電気抵抗がゼロになると予想した。この考えに対して、W. Thomson は絶対零度では電気伝導の役割を担う電子が動かなくなるために、電気抵抗は無限大になると提唱した。これらの説の検証のため、Onnes はヘリウムの液化装置を作製し、高純度の金属が得られる Hg の電気抵抗の測定を行った。Hg の電気抵抗は 4.2 K において急激に減少し始め、4.19 K において、当時の電気抵抗値の測定限界値である $10^{-5}\Omega$ 以下になり、超伝導 (Superconductivity) の発見となった^[4]。また、この超伝導になる温度を超伝導転移温度 (T_c : Critical temperature) と呼ぶ。Onnes は、Sn・Pb においても超伝導現象が生じることを発見した。その後、数多くの研究者によって超伝導物質の探索が行われた。図 1-1 は超伝導発見当初からの転移温度の変遷を示したものである。Onnes 率いるライデン大学のグループの物質探索の範囲は融点が低く柔らかい元素に限られていたのに対し、F.W. Meissner は物質探索の範囲を硬く高融点の遷移金属にも広げ、Ta (4.47 K)、Nb (9.25 K)、Ti (0.4 K)、Th (1.38 K) といった新しい超伝導物質のグループを発見した。さらに 1930年、Meissner は初めて T_c が 10 K を超える物質として、NbC (10.5 K) を発見した^[5]。その後、Ashermann らによって NbN (15 K)^[6]、B.T Matthias らによって Nb₃Sn (18 K)^[7]、1973年には J.R Gavaler によって Nb₃Ge (23 K)^[8]が発見された。また、2001年に J. Nagamatsu, J. Akimitsu らによって、金属間化合物では最高の T_c を示す MgB₂ (39 K)^[9]が報告された。

上記に挙げたような金属間化合物だけでなく、酸化物超伝導体の探索も行われてきた。1964年には SrTiO₃ (0.6 K) が酸化物超伝導体として初めて発見された^[10]。1975年には BaPb₁₋

$x\text{Bi}_x\text{O}_3$ (13 K)が発見された^[11]が、金属間化合物を超える T_c を示すことは無かったため、酸化物超伝導体が大きく陽の目を浴びることは無かった。当時、超伝導現象は Bardeen, Cooper 及び Schrieffer によって 1957 年に提唱された BCS 理論^[12]に基づいて説明されており、 T_c の上限は 30-40 K 程度であると予想されていた。しかし、1986 年に J.G. Bednorz と K. Muller が La-Ba-Cu-O 系の銅酸化物が 30 K 前後で電気抵抗率が減少するという報告を行い^[13]、翌年の 1987 年にはヒューストン大学の Chu らによって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (90 K)が発見された^[14]。これは BCS 理論の予測値を大きく上回る超伝導体であり、これを皮切りに世界中で銅酸化物超伝導フィーバーが起きた。1988 年には H. Maeda らが $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (110 K)^[15]、A. Hermann らが $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (120 K)^[16]を報告し、1993 年には H.R. Ott らが常圧で最大の T_c を誇る $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (133 K)^[17]を報告した。このような BCS 機構に基づかない銅を含む酸化物の超伝導体のグループを銅酸化物高温超伝導体と呼ぶ。

また、2006 年に H. Hosono らが鉄を含む超伝導体として LaFePO (4 K)を報告し^[18]、2008 年の 2 月には $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ (26 K)を報告した^[19]。これまで鉄などの遷移金属を含むと磁性により超伝導特性が劣化すると考えられていたのに対し、鉄を含む FeAs 層そのものが超伝導を担うという大きな発見であった。その後、同年の 5 月には銅酸化物系以外では初めて 50 K を超える $\text{NdFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ (51 K)が報告され^[20]、これらの鉄系超伝導体は世界中で注目を集めた。

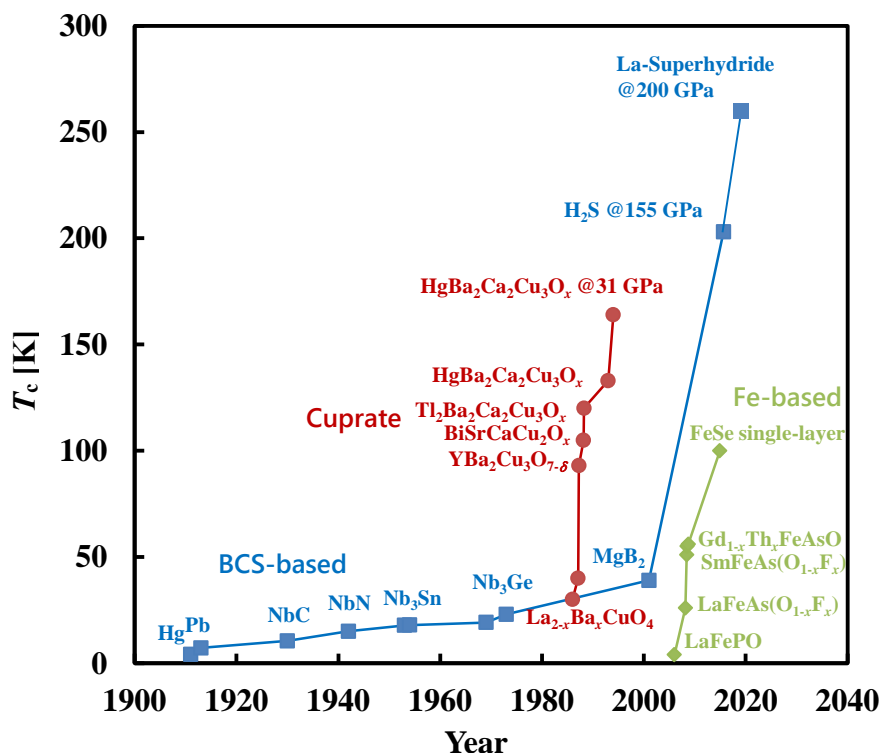


図 1-1 超伝導転移温度の変遷。

1.3. 超伝導体の基本特性

超伝導体は、完全導体(電気抵抗が存在しない理想的な導体)とは区別され、いくつかの超伝導特有の性質が存在する。ここでは代表的な性質について述べる。

1.3.1. 超伝導転移温度 (T_c)・臨界磁場 (H_c)・臨界電流密度 (J_c)

超伝導状態の物質は電圧降下を伴わずに電流を流すことが可能である。電気抵抗を通電によって直接測定する方法では、測定精度に限界があるため、完全導電性を示すには別の測定を行う必要がある。そこで、超伝導体で作製した閉回路に電流を流し、発生した磁場の減衰を測定するという手法で抵抗測定が行われている。実験的に $10^{-25} \Omega$ 以下であることが判明しており、実質的に完全導電性を有していると言える。

図 1-2 に典型的な超伝導体の電気抵抗-温度曲線を示す。超伝導体はある温度以上では超伝導状態を維持できなくなる。この温度は超伝導臨界温度または超伝導転移温度(T_c)と定義される。降温時において、電気抵抗率の温度依存性で急激に電気抵抗が減少し始める温度は T_c^{onset} 、抵抗値が消失する温度は T_c^{zero} と定義される。また、熱だけではなく、磁場の印加や大きな電流を流すことによって常伝導状態への転移が起こる。これらは臨界磁場 (H_c) 及び臨界電流密度 (J_c) と定義される。

1.3.2. マイスナー効果

マイスナー効果(完全反磁性)とは、超伝導体内部における内部磁束密度 \mathbf{B} が 0 となる現象であり、1933 年に、W. Meissner と R. Ochsenfeld によって発見された^[21]。この現象は、超伝導に特有であり、理想的な完全導電体とは区別される。ここで、それぞれの完全導体と超伝導体それぞれにおける、内部磁束 \mathbf{B} の挙動について説明する。電磁誘導の法則から、内部磁束の変化は

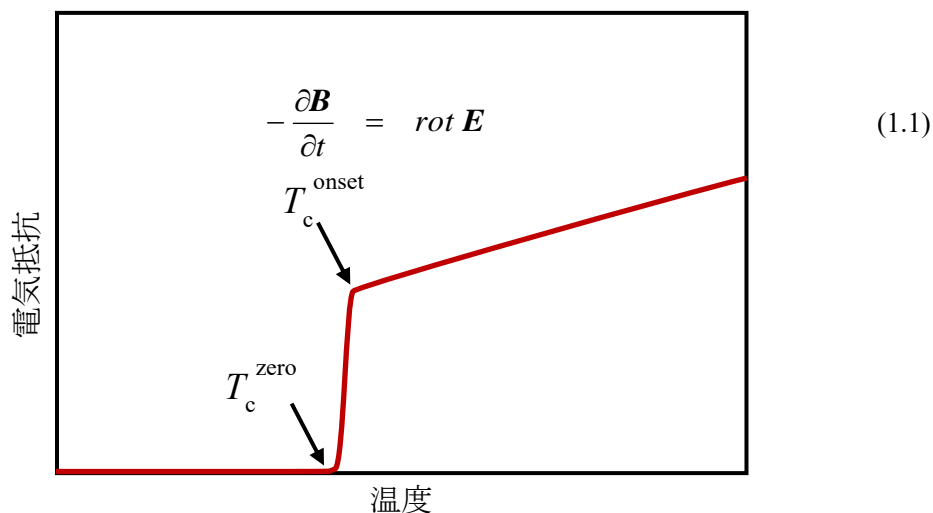


図 1-2 超伝導体の電気抵抗の温度依存性。

と表せる。ここで、 E は内部の電場であり、試料の抵抗率を ρ とすれば、オームの法則から、

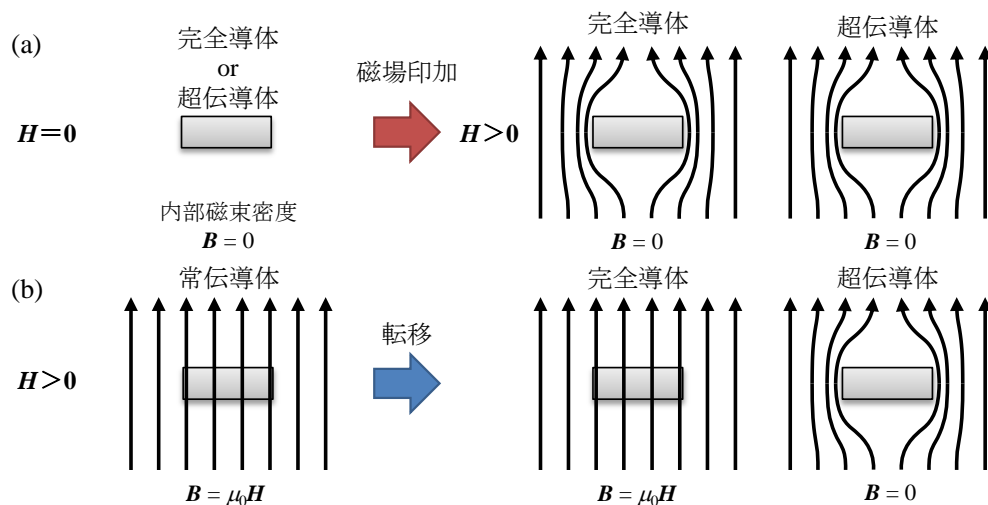
$$E = \rho J \quad (1.2)$$

となる。ここで、超伝導体と完全導体のいずれも $\rho = 0$ であるので、(1.1)式と(1.2)式から

$$-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

となり、これは内部磁束が保存されることを示している。しかし、超伝導体においては必ずしも内部磁束が保存されるわけではない。

図 1-3 は超伝導体あるいは完全導体に対する磁束の挙動を表した図である。物質内部における磁束は $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ で表せる。ここで、超伝導体においても完全導体においても、抵抗損失がないため、磁場を印加した際には、いずれも逆起電力により $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ となる。従って、外部から磁束を侵入させず、内部磁場 $\mathbf{B} = 0$ となる(図 1-3(a))。ここで、磁場をかけた状態で、常伝導状態から超伝導体および完全導体に転移したときの磁束の挙動について考える。いずれも常伝導状態においては、 $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ となる。この状態で超伝導体及び完全導体に転移させた場合、完全導体においては内部磁束が変化しないため、 $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ となる。



これに対して、超伝導体においては全ての磁束が排斥され、 $\mathbf{B} = 0$ となる(図 1-3 (b))。つまり、完全導体の性質は(1.3)式で表せるのに対して、超伝導体は $\mathbf{B} = 0$ であり、超伝導と完全導電性は異なる現象であることが分かる。

図 1-3 超伝導体あるいは完全導体に対する磁束(矢印)の挙動。(a)磁場を印加していない状態から印加した場合。(b)常伝導状態で磁場をかけた状態からそれぞれの状態に転移させた場合。

1.3.3. 第一種超伝導体・第二種超伝導体と混合状態・磁気相図

実際の超伝導体の表面においては、マイスナー状態であっても磁場がわずかに侵入している。図 1-4 は、常伝導状態と超伝導状態の物質が接している場合の、界面付近における磁束 B と秩序パラメータ $|\psi|$ の変化の様子を模式的に表した図である。磁場が侵入する表面からの長さ(深さ)は磁場侵入長 λ と定義される。秩序パラメータ $|\psi|$ は超伝導状態の電子の波動関数であり、 $|\psi|^2$ は超伝導電子の粒子密度である。 $|\psi|$ の減衰に対応して、超伝導状態の物質中の電子の対(クーパー対)の空間的な広がりを表す長さとして、コヒーレンス長 ξ が定義される。この境界面において超伝導体側では、秩序パラメータが抑制されるためのエネルギーの損失及び、磁束が侵入するための磁気エネルギーの利得が生じ、この差が界面エネルギーとなる。界面エネルギーは磁場侵入長とコヒーレンス長の比 $\kappa = \lambda/\xi$ (GL パラメータ) が小さい場合、あるいは外部磁場が低い際に正になる。つまり、マイスナー状態のように磁場を全て排斥した場合はもっとも界面が少ないため、安定状態となる。しかし、外部磁場を強くした場合や、 κ が大きい場合には、界面エネルギーが負になり、磁場を内部に取り入れ界面を増やしたほうが全体の自由エネルギーを下げる事が出来るため、その状態が安定状態となる。このように内部に磁場を侵入させることが出来るような κ を持つ超伝導体を第二種超伝導体と称し、超伝導状態でありながら、内部に磁場が侵入した状態は混合状態と称される。また、磁場を侵入させることなく、臨界磁場で超伝導状態が崩壊する超伝導体を第一種超伝導体と称する。ここで、 $\kappa > 1/\sqrt{2} > 1/\sqrt{2}$ となる場合に第二種超伝導体に、 $\kappa < 1/\sqrt{2}$ となる場合には第一種超伝導体となる。さらにこのとき、超伝導体の内部に侵入する磁束は、単位磁束 Φ_0 の整数倍の値しか取り得ないことが発見された^[22,23]。これを量子磁束 Φ と呼び、

$$\Phi = n\Phi_0 = n \left(\frac{hc}{2e} \right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1.4)$$

で与えられる。ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 e は電気素量である。式中の e が 2 倍となっているのは、2 つの電子がクーパー対を形成していることを示す。

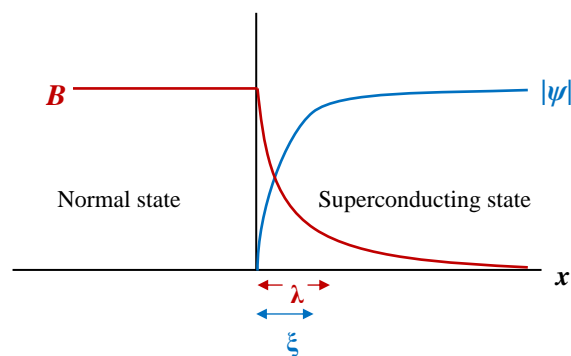


図 1-4 常伝導状態と超伝導状態の界面における磁束密度 B と秩序パラメータ $|\psi|$ の変

化。

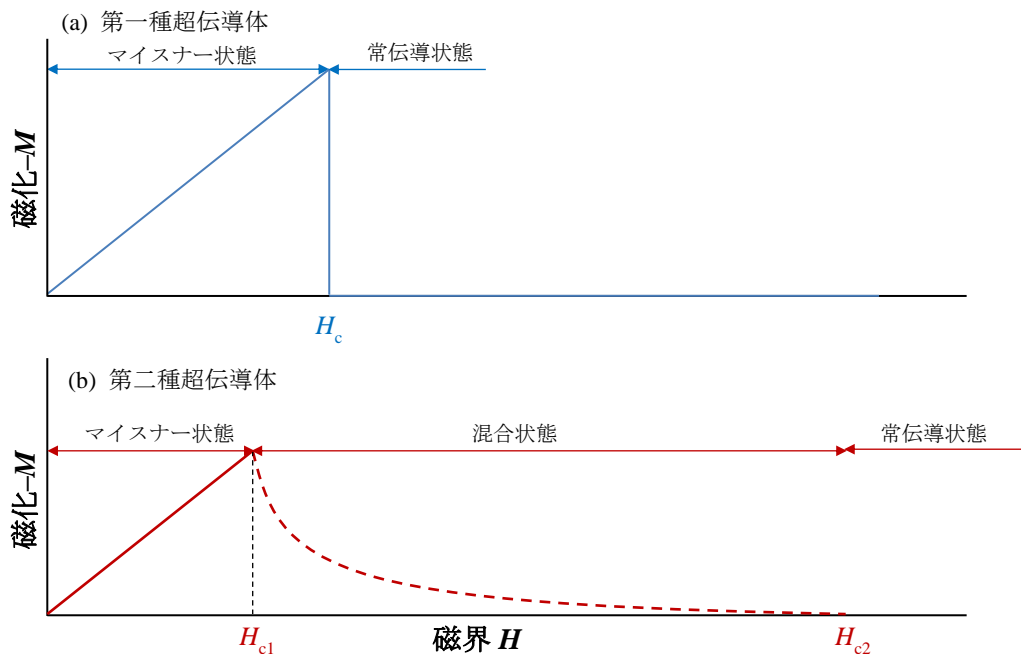


図 1-5 (a)第一種超伝導体と(b)第二種超伝導体の外部磁界 H に対する磁化 M の変化。

図 1-5 は第一種超伝導体と第二種超伝導体の外部磁界 H に対する磁化 M の変化である。第一種超伝導体は印加磁場が H_c に達するまでマイスナー効果を維持し続けるが、 H_c 以上の外部磁界になると即座に常伝導状態へと転移する(図 1-5 (a))。これに対して、第二種超伝導体は H_{c1} を超えると物質内部に磁束を侵入させ、一部の超伝導状態を壊しながら、混合状態へと移行する(図 1-5 (b))。さらに強い磁界を印加すれば、 H_{c2} において常伝導状態へと移行する。一般的に第二種超伝導体のほうが高い磁場まで超伝導状態を維持することから、第二種超伝導体は高磁場応用の場において広く活躍している。

1.3.4. 混合状態の第二種超伝導体における磁束量子

第二種超伝導体においては、 H_{c2} より低い磁場で通電した時、超伝導状態であるにもかかわらず電気抵抗が発生することが分かっている。図 1-6 に混合状態にある第二種超伝導体に電流を流した際の磁束の挙動を示す。超伝導体の内部に量子磁束が磁束密度 B で貫いている時、量子磁束の周りには遮蔽電流が流れるために、渦糸電流が発生している。この状態で電流 J を流した場合は、磁束に対して

$$f_L = J \times B \quad (1.5)$$

に相当する Lorentz 力が働き、磁束が移動する(磁束フロー現象)。磁束が速度 v で動けば、電磁誘導の法則から

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v} \quad (1.6)$$

で与えられる電場 \mathbf{E} が発生する。この電場は超伝導電流が流れる向きと逆に発生し、電圧降下を生じるために、ゼロ抵抗で電流を通じることが出来なくなる。

実際の金属系の第二種超伝導体においては、 J_c 以下の電流値では量子磁束が Abrikosov 格子と呼ばれる格子を形成しており、磁場下においてもゼロ抵抗で電流を通じることが出来る。図 1-7 に Abrikosov 格子を組んだ量子磁束の様子^[24]を示す。黒点が量子磁束であり、これが三角形を最小単位とした格子状態を形成していることが分かる。この現象は 1957 年に A.A. Abrikosov によって予測されていた^[25]。

図 1-8 に(a)理想的な第二種超伝導体と(b)銅酸化物超伝導体の量子磁束の模式的な磁気-温度相図を示す。理想的な第二種超伝導体の場合には、 H_{c1} を超えると侵入した磁束が Abrikosov 格子を組むことによって、磁束が動かなくなる。このような状態を Vortex Solid State (Vortex Lattice 等)と呼ぶ(図 1-8 (a))。さらに強い磁場を印加すれば、そのまま Normal State へと移行する。銅酸化物超伝導体においては、Vortex Solid State において、強い磁場を印加すると、磁束同士が複雑に絡みあった状態となる。この時の磁束は、ガラスのように硬さを持っているために Vortex Glass State と呼ばれ、この状態において磁束フロー現象は発生しない。また、Vortex Solid State にある銅酸化物超伝導体の温度を上昇させると、磁束格

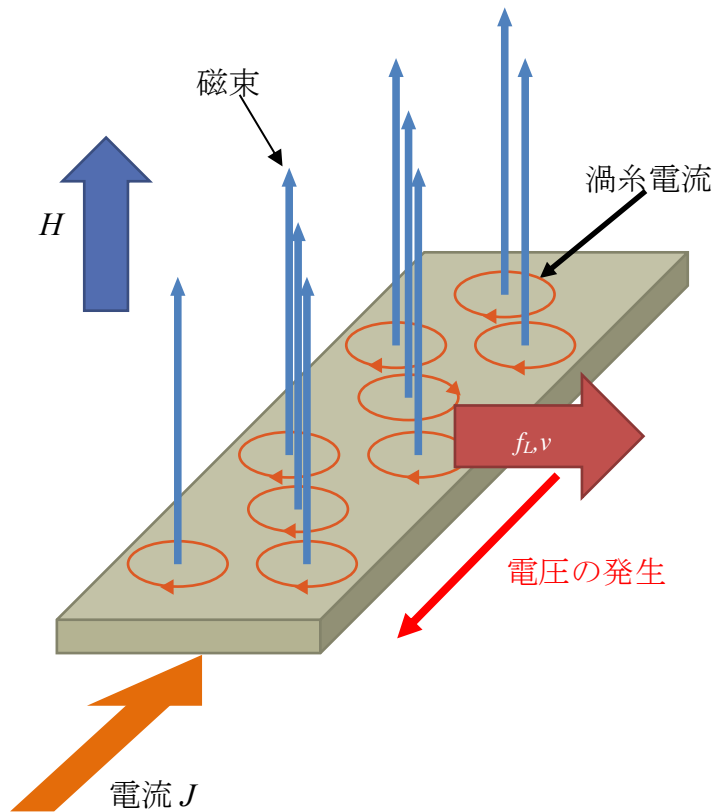


図 1-6 混合状態にある第二種超伝導体に電流を流した際の磁束の挙動。

子が崩壊して液体のように自由に移動する Vortex Liquid State となる(図 1-8 (b))。これは、銅酸化物超伝導体が高い T_c を有するために、 T_c 近傍においては熱揺らぎのエネルギーが強くなり、磁束を融解させるために起こる。この状態においては、前述したような磁束フロー現象が発生するために、ゼロ抵抗を示さない。

Vortex Solid State や Grass State と、Liquid State の境界線は H_{irr} (Irreversibility Field: 不可逆磁場) と称され、不可逆磁場と温度による曲線は不可逆磁場曲線と称される。(図 1-8 (b) 赤線)。

また、高い温度にある銅酸化物超伝導体の Vortex Solid State においては、量子磁束が Abrikosov 格子を組んでいない場合がしばしばある。これは銅酸化物超伝導体内にある格子欠陥や、不純物が磁束をトラップする磁束ピンニング現象によるものである。

銅酸化物超伝導体における磁気相図は、格子欠陥、物質に内部にある不純物、試料形状、または温度に左右され、複雑な振る舞いを示す。そのため、人工的に試料内の組織を変え、磁束の状態を制御する試みがなされてきた。磁束をトラップするような不純物・欠陥はピンニングセンター(PC: Pinning Center)と称され、人工的に形成された不純物・欠陥は人工ピンニングセンター(APC: Artificial Pinning Center)と称される。

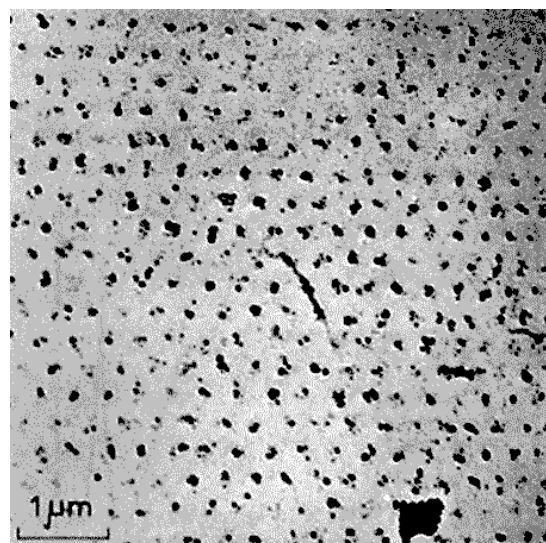


図 1-7 Abrikosov 格子を組んだ量子磁束^[24]

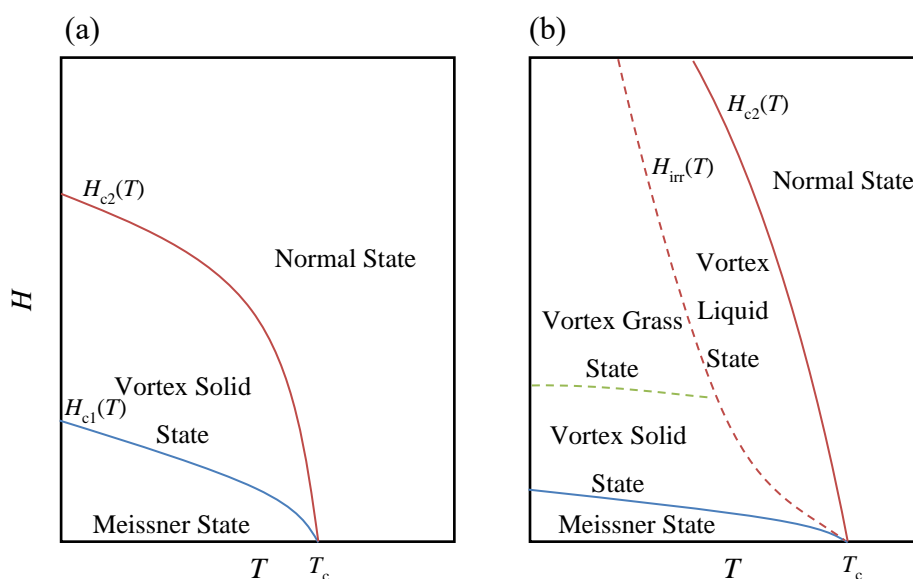


図 1-8 (a)理想的な第二種超伝導体と(b)銅酸化物超伝導体の量子磁束の模式的な温度-磁気相図。磁場の印加方向は c 軸方向に並行な向きである。

1.3.5. 銅酸化物超伝導体の応用範囲とその改善

図 1-9 に銅酸化物超伝導体の T - H - J 臨界曲線を示す。この臨界曲線の内側が銅酸化物超伝導体の実用範囲であり、この範囲を広げるための研究がなされている。特に、MRI などの電磁石への利用を目的とした高磁場応用においては、 H_{irr} の向上が強く望まれている。

1. T_c の改善

T_c が高い物質であるほど、 J_c や H_c は高くなる傾向にある。そのために高い T_c を示す物質の探索が盛んに行われてきた。また、 T_c は超伝導物質ごとに固有の値であるが、不純物や結晶性によって大きく低下する場合がある。とくに銅酸化物超伝導体においては不純物・結晶性の影響が大きいために、いかに不純物のない良質な結晶を合成するかが重要である。

2. J_c の改善

銅酸化物超伝導体においては、結晶構造に異方性があるため、 J_c は結晶の配向性に大きく依存する。そのため、結晶の配向制御が重要となる。

3. H_{irr} の改善

H_{irr} を上昇させるためには、いかにピンニングセンターを導入するかが重要となる。線状の転移欠陥、柱状の不純物によるピンニングセンターは 1 次元 APC、面上の結晶粒界や双晶境界によるピンニングセンターは 2 次元 APC、不純物などの析出物による粒子状のピンニングセンターは、3 次元 APC と称される。銅酸化物超伝導体においてはその電氣的異方性から、 H_{irr} はピンニングセンターの形状に強く影響される。また APC の形状・密度などは超伝導体の形成時の温度やその他の条件によって左右されやすいため、均一な APC の導入に際しては、コスト増加の問題が無視できなくなる。そのため、いかに製造コストを増加させないような方法で APC を導入するかが課題となっている。

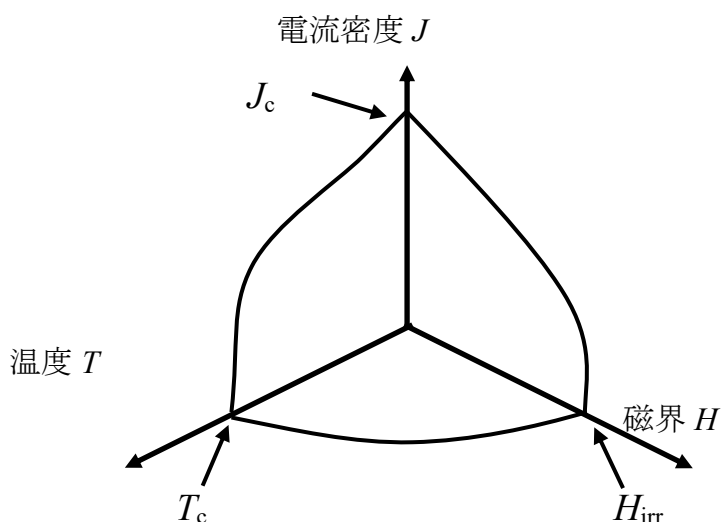


図 1-9 銅酸化物超伝導体の T - H - J 臨界曲線。

1.4. REBCO 系超伝導体の物性

REBCO 系超伝導体の結晶構造には、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE123)、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE124)、 $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (RE247)の3種類が存在する。本節においてはREBCO系超伝導体の代表としてY123並びにY124の諸特性を述べる。またその元素置換系の特性についても言及する。

1.4.1. Y123 超伝導体の概要

それまでNbTiなどの金属系超伝導体においては、冷媒として液体ヘリウムが必須であった。しかし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123)が初めて液体窒素温度(77 K)を超える90 Kにおいて超伝導を示したことから、液体窒素中における応用を目的として、Y123に関する研究が盛んに行われることとなった。

(i) Y123 の結晶構造

図 1-10 に Y123 超伝導体の結晶構造を示す。Y123 は、酸素欠損型の層状ペロブスカイト構造を有しており、Y とその上下にある超伝導を発現させる CuO_2 面からなる超伝導層と、BaO 面と CuO 鎖で構成されるブロック層が、交互に積み重なって構成されている。また、図中の赤い破線で囲った酸素原子が入り出す(酸素不定比性)ことによって結晶構造と超伝導特性が大きく変化する。この欠損する酸素の両端に接続された Cu が CuO 鎖を形成しており、 $\cdots\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}\cdots$ と鎖状の構造を有する。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中の酸素欠損量 δ は最大で 1 を取り、その状態は赤い破線で示した酸素が全て無くなった状態となるが、この状態においては CuO 鎖が存在せず、Cu のみの層が形成されることになり、非常に不安定である。

図 1-11 に Y123 超伝導体の酸素欠損量 δ に対する格子定数の変化^[26]を示す。 δ の増加に伴って a 軸長や c 軸長が伸長するが、これは酸素が欠損することによって CuO 鎖中の Cu 間の結合が弱くなるためである。また、 $\delta < 0.6$ の領域においては、 a 軸長と b 軸長が異なり、晶系は斜方晶(Orthorhombic)となるが、 $\delta > 0.6$ の領域では、 a 軸長と b 軸長が同じ値を

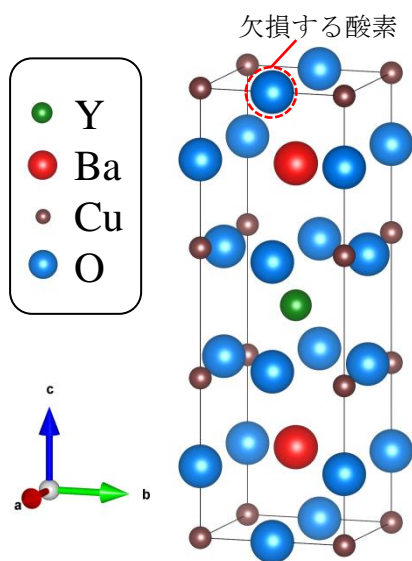


図 1-10 Y123 超伝導体の結晶構造。

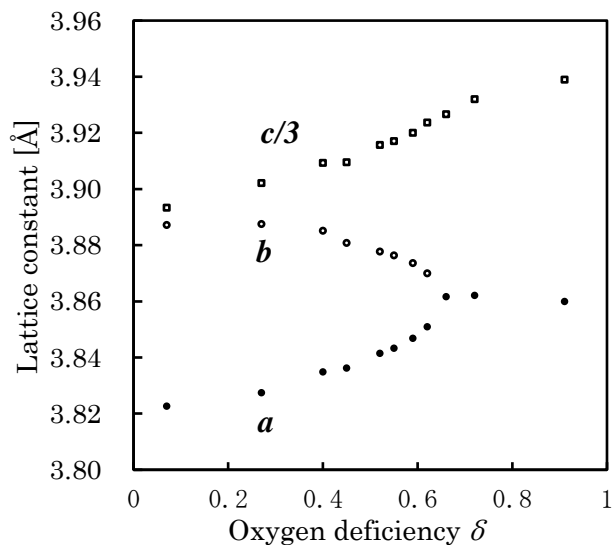


図 1-11 Y123 超伝導体の酸素欠損量 δ に対する格子定数の変化^[26]。

取り、正方晶(Tetragonal)となる。図 1-12 に Y123 超伝導体の温度、酸素分圧、酸素欠損量 δ 、Cu の平均原子価の関係^[27]を示す。Y123 の平衡酸素欠損量は酸素の化学ポテンシャル ΔG に依存しており、 ΔG はネルンストの式から

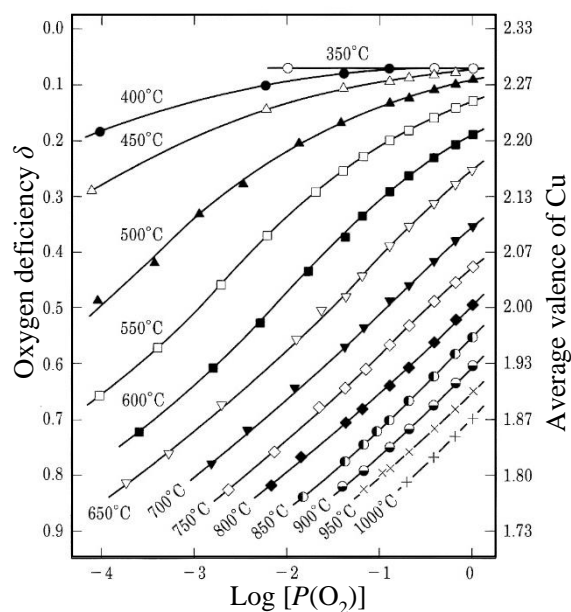


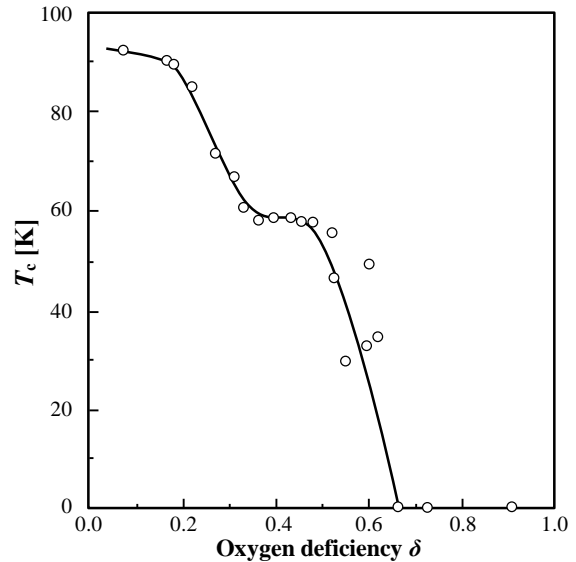
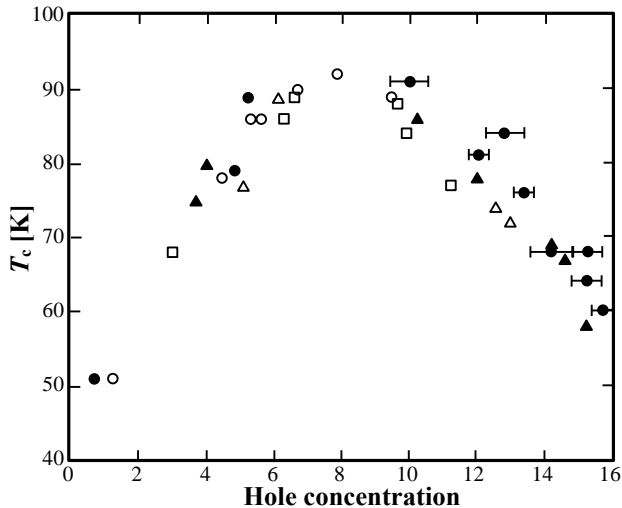
図 1-12 Y123 超伝導体の温度に対する 酸素分圧、酸素欠損量 δ 及び Cu の平均原子価の関係^[27]。

$$\Delta G = RT \ln(P(O_2)) \quad (1.7)$$

と与えられる。この式は、 ΔG が温度 T と酸素分圧 $P(O_2)$ の関数であり、高温・低酸素分圧において金属が還元され、低温・高酸素分圧において酸化されることを示す。Y123 も同様に、酸素欠損量 δ は低い温度、高い酸素分圧においては小さい値を取り(酸化)、高い温度、低い酸素分圧において大きな値を取る(還元)。このような Y123 における酸素の不定比性は、Cu の原子価が変動しやすく、+1, +2, +3 と変化するために生じている。

(ii) Y123 の超伝導特性

図 1-13 に Y123 超伝導体のホール濃度と T_c の関係^[28]を示す。一般的な銅酸化物超伝導体の T_c は、図に示したように、あるホール濃度において最大になるような挙動を示す。ホール濃度が少ない状態においてはアンダードーピング状態、多い状態においてはオーバードーピング状態



状態、もっとも高い T_c を示す状態はオプティ

マルドーピング状態と呼ばれる。Y123 は酸素欠損量 δ に依存して CuO 鎖から CuO₂ 面へのキャリアの供給量に変化し、アンダードーピング状態からオプティマル状態へと変化する。図 1-14 に Y123 超伝導体の酸素欠損量 δ と T_c の関係^[26]を示す。 T_c は $\delta \sim 0$ でオプティマル状態となり、90 K を示す。 δ が増加するに従ってアンダードーピング領域へ移行し、 T_c は低下するが、 $\delta \sim 0.5$ の領域で一時的に平坦な挙動を示す。さらに δ が増加すれば、 T_c は減少を続け、最終的には正方晶である $\delta > 0.6$ で超伝導を示さなくなる。

これらのことから、Y123 の応用に際しては、合成後に δ を調整する酸素アニールの操作が必須となる。具体的には図 1-12 のような相図を参考にして、低温、高酸素分圧下においてアニール処理を施すことで、 $\delta \sim 0$ の試料を得ることが出来る。

(iii) Y123 超伝導体の元素置換系

Y123 の元素置換に関する研究は数多く報告されており、また、置換するサイトも、Y, Ba, Cu のそれぞれのサイトに関して、多くの研究報告がある。しかしながら、 T_c の上昇に対して有効な元素置換の報告は、今現在までされていない。Cu のサイトの置換に関しては、一般的に T_c は低下し、特に 3d 遷移金属である Fe や Co を置換した際には、大幅に T_c を低下させることが報告されており^[29]、応用に際しては不純物によるコンタミネーションを防ぐ心掛けが必要となる。

図 1-13 Y123 超伝導体のホール濃度と T_c の関係

^[28]。

Y123 は通常、オーバードーピング領域になることは少ないが、この報告においては Y サイトを Ca で置換することによって意図的にオーバードーピング状態を実現している。

図 1-14 Y123 超伝導体の酸素欠損量 δ と

T_c の関係^[26]。 T_c は磁化率が負の値に変化し始めた温度の値を採用したもの

Y サイトの置換に関しては、希土類元素(RE: Rare Earth = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La)で置換することで、 T_c が僅かに変化する。また、それぞれの RE 名を用いて、しばしば RE123 と呼称される(e.g. Eu123)。図 1-15 に Y123 超伝導体において Y を RE 元素で置換した際の T_c 及び c 軸長の RE イオン半径依存性^[30]を示す。 T_c 、 c 軸長ともに RE のイオン半径が大きくなるのに従って、値が大きくなる傾向がある。図中には載せていないが、La123 が RE 中で最も高い $T_c^{\text{zero}}=97\text{ K}$ を示すことが報告されている^[31]。また、Pr は Y123 構造を形成するが、超伝導を示さないことが分かっている^[32]。先に挙げた RE は Y123 構造を形成するものであるが、Pm は放射性物質であり、半減期が短いことと、その存在量が少ない^[33]ために合成報告は存在せず、Ce と Tb は Y123 構造の結晶を形成しない。RE 以外の元素においては、しばしば Y^{3+} サイトに Ca^{2+} がドーピングされることがある。これはホール濃度の調整のために行われる場合がある。

Ba サイトの置換に関しては、同じアルカリ土類金属である Sr によって置換することができるが、常圧下においては固溶限界が存在する。高压合成法を用いて 7 GPa、1380 °C で合成すれば全置換させることが出来、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は $T_c=60\text{ K}$ を示すことが報告されている^[34]。

また、RE123 の合成時に、Gd 以上のイオン半径を持つ RE を用いた際、Ba サイトに RE が固溶する、RE/Ba 置換が生じる。図 1-16 に Eu123 超伝導体における RE/Ba 置換量 x と格子定数と T_c の関係^[35]を示す。Eu/Ba 置換量 x の増加に従って、 a, b 軸長は近づいてゆき、 $x>0.1$ から正方晶へと構造転移する。 c 軸長は x の増加に従って直線的に減少するが、これは Eu^{3+} のイオン半径(1.066Å)が Ba^{2+} (1.42Å)よりも小さいためである^[36]。また、 T_c は x の増加に従って減少する傾向がある。

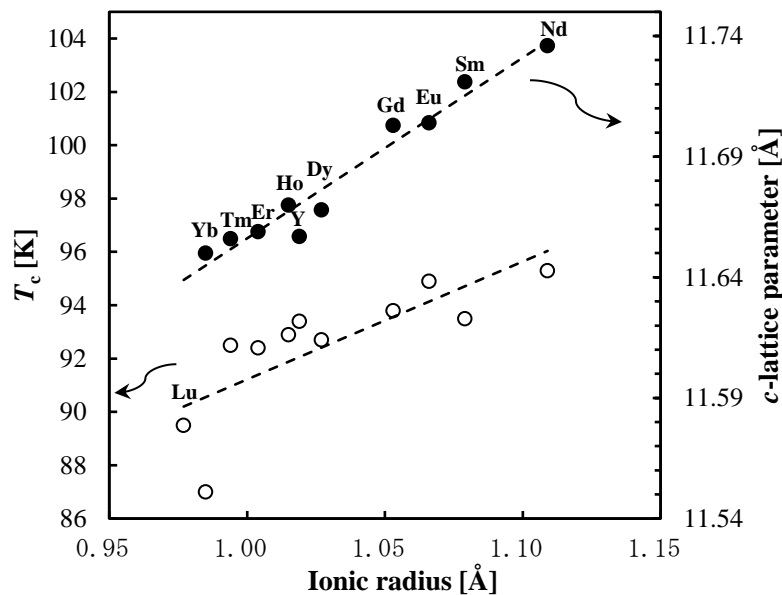


図 1-15 Y123 超伝導体において Y を RE 元素で置換した際の T_c (○)及び c 軸長(●)の RE イオン半径依存性^[30]。

これらの傾向は、Euに限らず、Gd, Sm, Nd, Laを用いた際にも同様に見られる。しかし、REによってイオン半径が異なるため、Baサイトへの固溶限界が変化し、上記中でイオン半径が最大であるLaが最も多く固溶する^[37]。

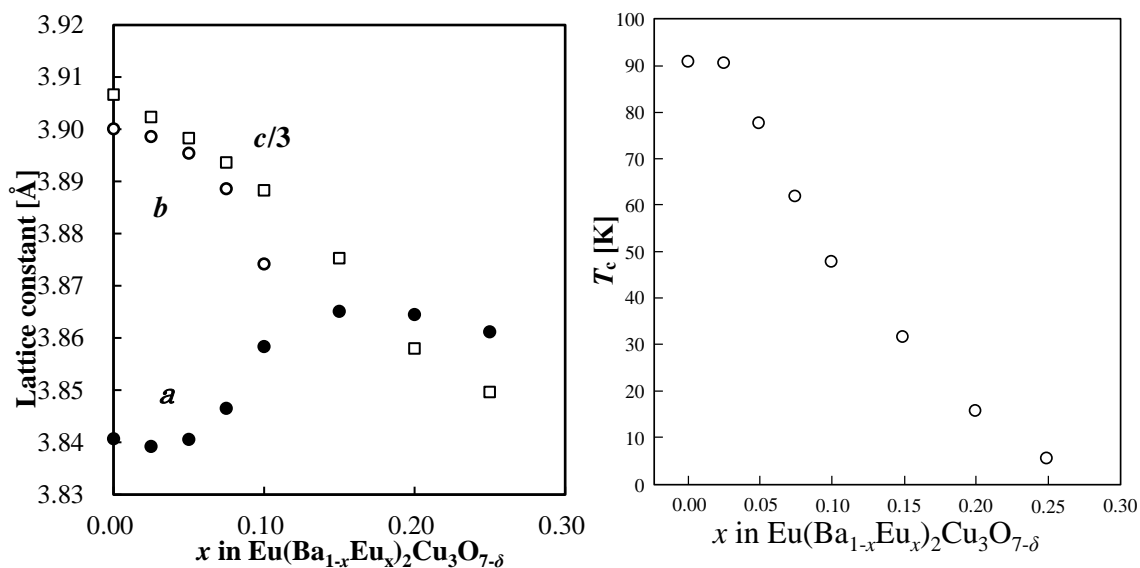


図 1-16 Eu123 超伝導体における RE/Ba 置換量 x と (a)格子定数と (b) T_c の関係^[35]。

磁気モーメントの温度変化において、磁気モーメントの中央値となる温度を T_c と定義している。

1.4.2. Y124 超伝導体の概要

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124)は $T_c = 80 \text{ K}$ を示す超伝導体であり、1988年にY123の積層欠陥として発見された^[38]。Y123との構造上の類似点が多いことや、圧力効果あるいは元素置換による T_c の上昇が報告されていることから、学術的に興味深い超伝導体である。

(i) Y124 超伝導体の結晶構造

図 1-17 に Y124 超伝導体の結晶構造を示す。Y124 は Y123 積層欠陥として発見された^[38] 超伝導体であり、Y123 と構造上の類似点が多い。Y123 は CuO 鎖が 1 層であるのに対し、Y124 においては 2 層に重なっていることが分かる。また、2 重になっている CuO 鎖は b 軸方向に 1 列ずれている。このため、Y124 の単位格子は、 c 軸方向に対して Y123 の単位格子 2 つ分の大きさとなっている。

先述した結晶構造上の類似性から、Y124 は酸素分圧・温度に応じて Y123・Y247 と CuO への分解が生じる^[39,40]。図 1-18 に Y124 組成の $P(\text{O}_2)$ - T 相図を示す^[41]。Y124 は低温・高酸素分圧の領域で安定であるが、高温・低酸素分圧においては Y123 あるいは Y247 へと相転移することが報告されている。

Y123 は CuO 鎖の酸素が欠損することによって、結晶構造が正方晶・斜方晶へと、また T_c が変化するのに対し、Y124 においては 2 重 CuO 鎖が互いに Cu と O の結合力を高めているために、Y123 ほどの酸素欠損は起きず^[42]、大きな構造上・特性上の変化が見られない。このことから、Y124 は T_c の最適化のために酸素アニール処理を施す必要がなく、応用面で有利な点と言える。

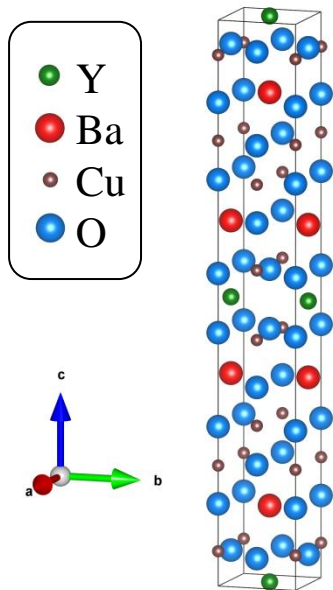


図 1-17 Y124 超伝導体の結晶構造。

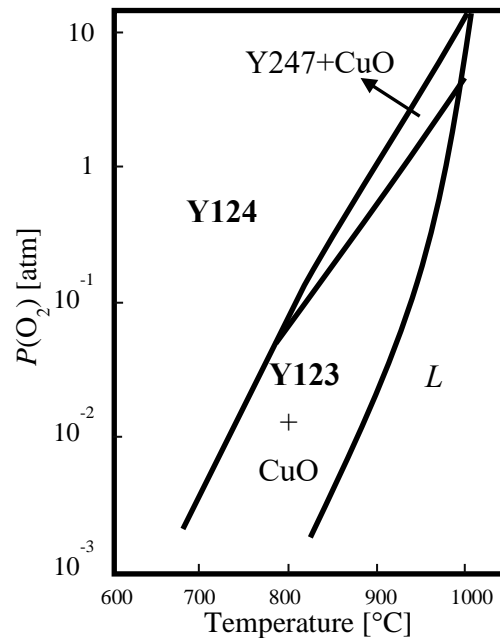


図 1-18 Y124 組成の $P(\text{O}_2)$ - T 相図^[41]。

相境界線は TG-DTA の測定によって決定されたもの

(ii) Y124 超伝導体の超伝導特性と元素置換効果・圧力効果

Y124 はアンダードープ型超伝導体であり、 $T_c = 80$ K を示す。元素置換によるホールドープ効果によって T_c が上昇することが報告されており、 Y^{3+} サイトの一部を Ca^{2+} で置換することによって、Y123 に匹敵する $T_c = 91$ K を示すことが報告された。図 1-19 に $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ 粉末の磁気モーメントの温度依存性^[43]を示す。Ca 置換量 x の増加に従って T_c は上昇し、 $x = 0.1$ で $T_c = 91$ K を示す。これはホール濃度の増加に従って、Y124 の転移温度が上昇していることを示す。

Y サイトの RE 置換に関しては、RE のイオン半径が小さいほど高い T_c を示すことが報告されている。図 1-20 に Y124 超伝導体において Y を RE 元素で置換した際の T_c 及び c 軸長の RE イオン半径依存性^[44]を示す。RE123 においては、前項で述べたように、RE のイオン半径が大きくなるのに従い、 T_c は上昇する傾向であった。しかしながら、RE124 は図 1-20 (a)のようにイオン半径が大きくなるのに従って T_c が低下する傾向を有する。また、図 1-20 (b)に示すように、 c 軸長はイオン半径が大きくなるのに従い、大きな値を取る。これは図 1-15 の Y123 における RE 置換における傾向と同様である。

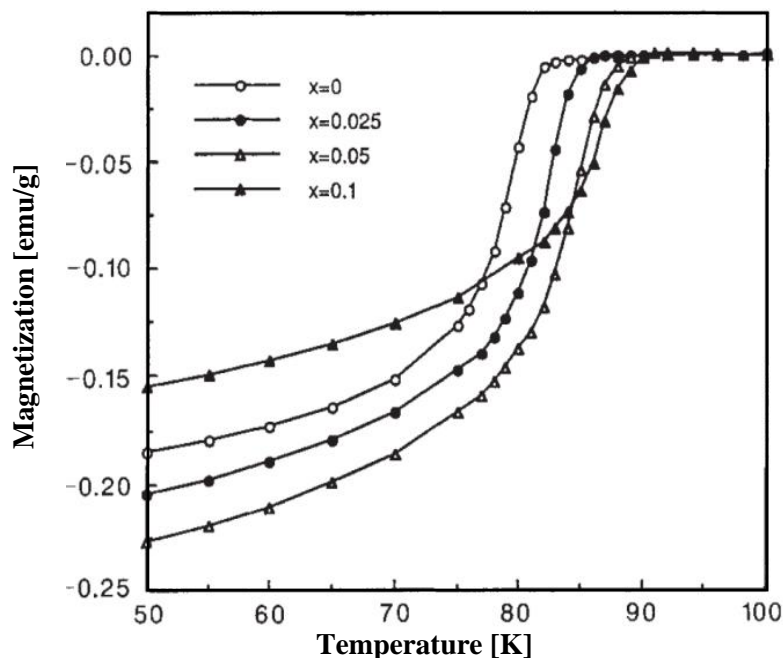


図 1-19 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ 粉末の磁気モーメントの温度依存性^[43]。

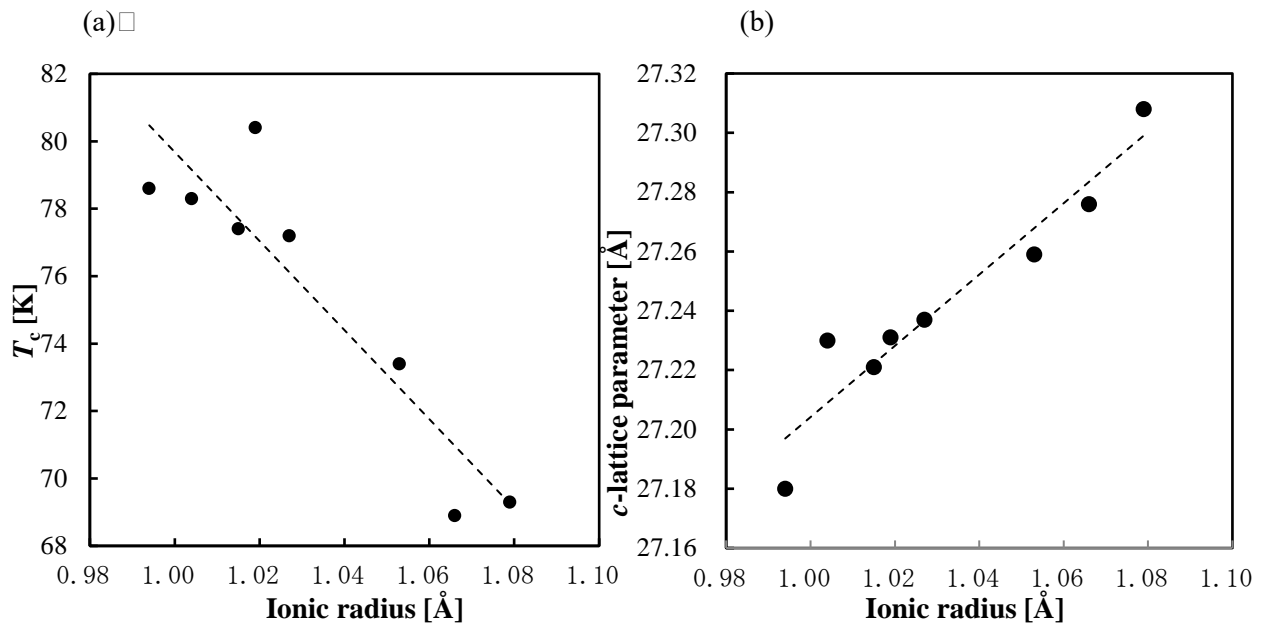


図 1-20 Y124 超伝導体において Y を RE 元素で置換した際の(a) T_c 及び(b) c 軸長の RE イオン半径依存性^[44]。

上述したような元素置換による T_c の変化だけではなく、力学的に圧力を加えることによって Y124 の T_c が上昇することも報告されている^[45,46,47]。図 1-21 に Y124 の T_c の力学的圧力依存性^[46]を示す。力学的圧の増加に従って T_c は増加していき、12 GPa において最大の $T_c = 108$ K を示す。これは静水加圧(全方位からの加圧)の結果であり、単結晶に対する a, b, c 各軸への一軸からの加圧を行った場合、Y124 は a 軸方向に対して加圧した時に大きく T_c が増加すること計算的に示された^[48]。また、静水加圧時に、 b 軸方向よりも a 軸方向への圧縮が大きい^[49]ことが報告されており、これは静水加圧時に T_c が大きく上昇する要因の一つであると考えられる。このように Y124 においては静水加圧による T_c の上昇が報告されているが、Y123 においては、静水加圧による大きな T_c の上昇は報告されておらず、これは a 軸方向の加圧による T_c の上昇と、 b 軸方向の加圧による T_c の降下が打ち消し合う^[50]ためである。

上記で述べた圧力効果は圧力をかける関係上、応用上は不利に働くため、できるだけ常圧において高い T_c を有することが求められる。そこで、元素置換によって高圧下と同じ格子状態を再現し、 T_c を上昇させる化学圧力効果の試みがなされて来た^[51,52,53,54]。 $Ba^{2+}(1.42\text{\AA})$ を $Sr^{2+}(1.26\text{\AA})$ で置換することによって、 a, b, c 軸すべての方向に格子が収縮することが報告されているが、報告者によって合成法・条件が異なり、置換量に対する T_c も報告ごとに異なる。このことから、Sr 置換 Y124 に関してはさらなる追試が求められる。

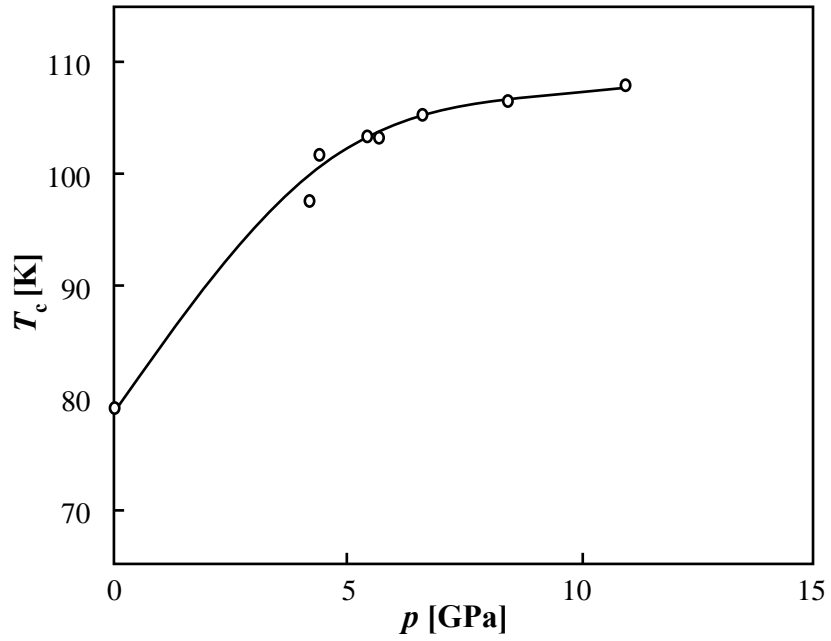


図 1-21 Y124 超伝導体の T_c の力学的圧力依存性^[46]。 T_c は電気抵抗の温度依存性において、電気抵抗が急激に減少し始めた温度

1.5. REBCO 系超伝導体の線材応用と課題

MRI や磁気浮上用リニアなどの強力な電磁石な応用に際して、超伝導材料は線材として高い磁場中特性を有することが望まれる。超伝導現象の発見者である Onnes は、新しい超電導体の探索及び物性評価だけではなく、超伝導電磁石の作製も行っていた。図 1-22 は Onnes が試作した世界初の Pb 製超伝導磁石の外観^[55]である。この超伝導磁石は 10 T の発生磁場を想定して製作されたが、Pb が第一種超伝導体であり、 H_c が低かったため、数百ガウスの磁場しか発生させることが出来なかった。金属の精錬技術の限界という背景もあり、その後数十年、実用的な超伝導線材の作製報告はなかったが、Nb 等の高融点遷移金属の精錬が可能になると、Yntema らによって鉄心に Nb 線材を巻いた超伝導磁石が 0.7 T の発生磁界を有することが報告された^[56]。これは初めて実用的な発生磁界を有する超伝導磁石であった。その後、線材化の技術の向上により、 Nb_3Sn 等の高い H_{c2} を有する超伝導体を利用可能となり、現在では 20 T を超える磁界を発生させることに成功している。



図 1-22 Onnes が試作した鉛製超伝導磁石^[55]。

オランダのブルハーフェ博物館に保管されている

上述した Nb を始めとする金属系超電導体は冷媒を用いる場合には液化ヘリウムが必須となる。ヘリウムは、20 世紀初頭に天然ガスの副産物として入手できることが判明した^[57]天然資源であり、その産出国がアメリカ等の一部の国に偏在しているため、供給量・供給価格が不安定である。このような背景から、大気中に無尽蔵に存在している窒素を液体冷媒として利用できる銅酸化物超伝導体に注目が集まった。図 1-23 に代表的な金属超伝導体と

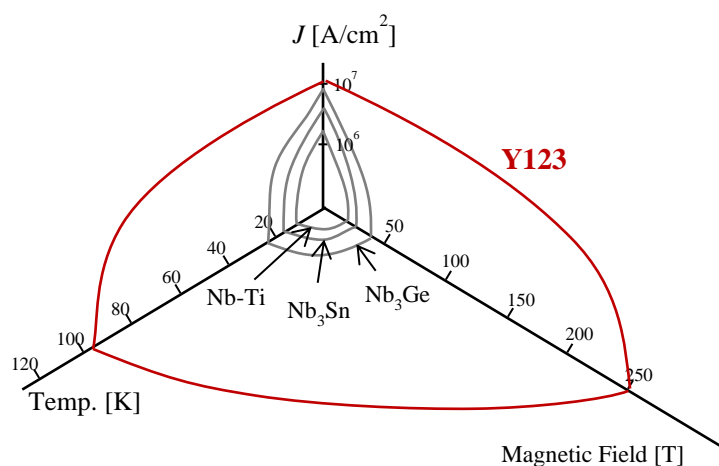


図 1-23 代表的な金属超伝導体と Y123 の $T-H-J$ 臨界曲線の模式図。

Y123 の $T-H-J$ 臨界曲線の模式図を示す。Nb-Ti を始めとした現在主力である金属系超伝導体の応用範囲に対して、Y123 は非常に広い範囲で応用が可能であることが分かる。このことから、特に超伝導磁石や送電線に利用可能な超伝導線材に対する応用が期待されたが、後述する Y 系超伝導体の物性の問題に起因して、Y123 の発見から 30 年近く経過した現在も実用的な応用がされた事例は少ない。本節では Y 系超伝導体の線材応用の歴史と、Y 系超伝導体の現状の課題に関して述べる。

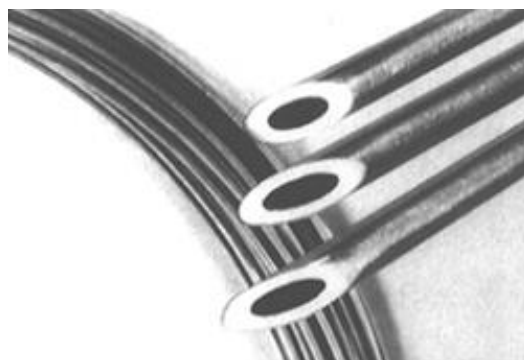


図 1-24 フジクラの試作 Y123 超伝導線材 [58]。

1 mm 径のステンレス管に Y123 超伝導粉を入れて焼結させたもの。

1.5.1. REBCO 系超伝導体の粒界特性

Y123 超伝導体が発見されて間もなく、線材応用に関する多数の報告が行われた。研究初期においては、Y123 の多結晶体の J_c に関する報告が上がった。図 1-24 にフジクラ社による試作 Y123 超伝導線材の外観 [58] を示す。この線材は、ステンレス製のパイプに超伝導粉末を詰めて焼結させる PIT (Powder in tube) 法を用いて作製された。PIT 法は、それまで、金属系超伝導体等の硬く脆い金属及びセラミックス材料の線材を作製するときに用いられており、Y123 の線材作製に適用できると考えられていた。しかしながら、このようにして粉末を焼結させた線材は、 10^3 A/cm^2 程度以下の性能しか有しておらず、当時の単結晶基板上における 10^4 – 10^5 A/cm^2 に及ばない値であった。Y123 の多結晶体において大きく J_c が低下することを受け、Dimos らは結晶粒界における J_c の低下に関する報告を行った。図 1-25 に SrTiO_3 バ

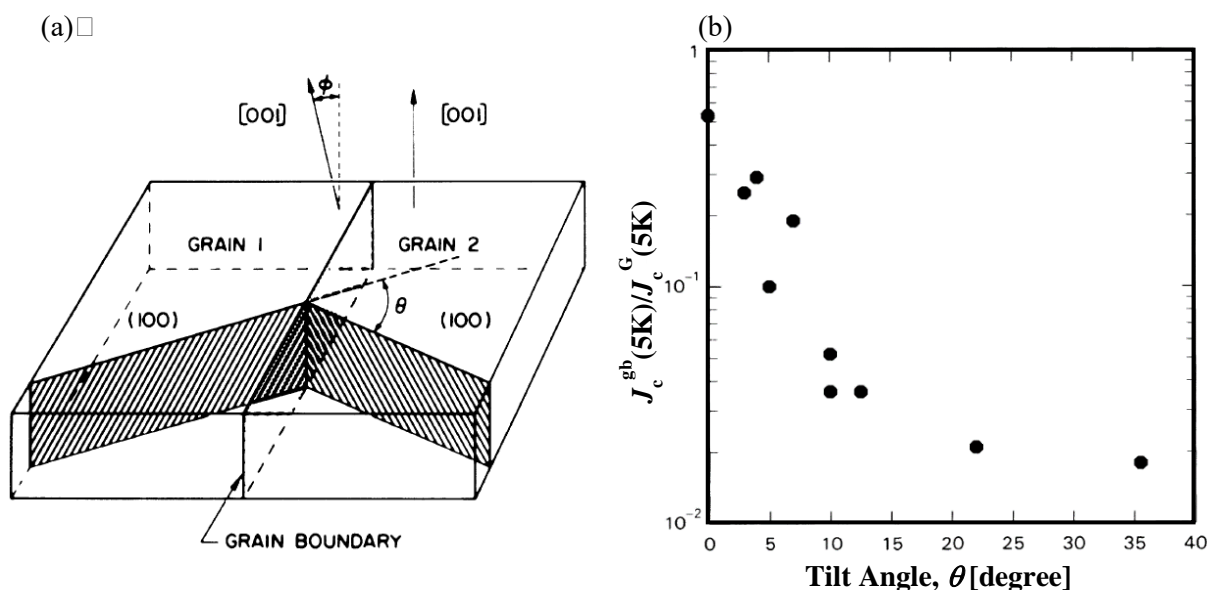


図 1-25 SrTiO_3 バイクリスタル基板上に成膜した Y123 の (a) 模式図及び (b) 傾角 θ と規格化した J_c の関係 [59]。

イクリスタル基板の上に成膜した Y123 の模式図及び傾角 θ と規格化し J_c の関係^[59]を示す。(a)に示したように、傾角 θ は GRAIN 1 と GRAIN 2 の[100]あるいは[010]方向が成す角である。(b)より、 θ の増加に従って、 J_c が急激に低下することが分かる。(a)に示した[001]同士の成す角 ϕ についても同様の結果が得られ、高特性の Y123 線材の作製にあたっては、全長に渡って二軸配向した、長い単結晶のような線材を作製する必要があることが判明した。

1.5.2. コーテッドコンダクター方式の概要

前項に述べた問題を受け、Y 系超伝導体の応用として多くの研究機関・企業がコーテッドコンダクター方式を採用した。図 1-26 にコーテッドコンダクター線材の模式図を示す。この方式は、基板となる金属テープと、配向層・バリア層、超伝導層並びに安定化層を積層させた構造から成る。

(i) 金属テープ基材

金属テープ基材に求められる性能は、曲げなどに対する機械的性能、低コストで長尺のものが供給可能であること、超伝導層の結晶化温度を上回る高い融点等である。材料としては、ハステロイ基板や、圧延配向させた Ni-W 基板が用いられる。ハステロイは高い耐蝕性、耐熱性を有しているが、配向性を有さないため、何らかの方法で上層に配向結晶を得る必要がある。圧延 Ni-W 基板を用いる手法は、RABiTS (Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate) 法と呼称されており、金属を圧延・熱処理するのみで二軸配向を得られるため、非常に安価に長尺テープを提供できるという利点を有する。

(ii) 配向層・バリア層

配向層は、配向した結晶を得ること、また配向度の向上、超伝導層との格子ミスフィットの減少を目的として成膜される。無配向のハステロイ基板を用いた際には、気相法を用いて配向層の成膜をする際にイオンビームを特定の角度から照射することで結晶を二軸配向さ

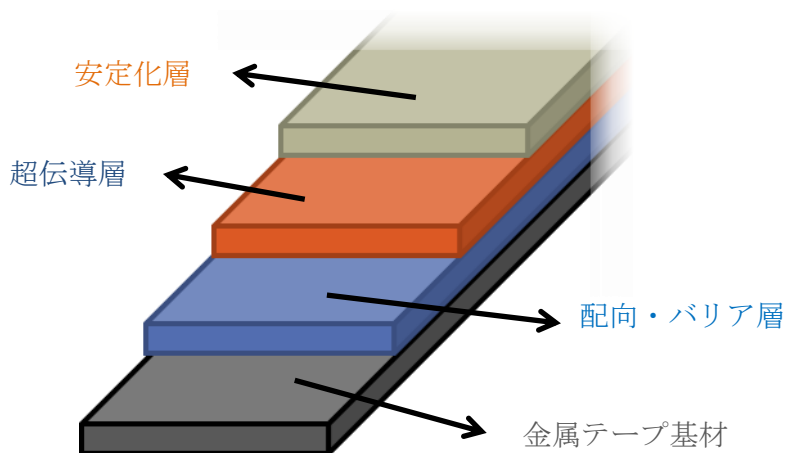


図 1-26 コーテッドコンダクター線材の模式図。

せる IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)法と呼ばれる手法^[60]が用いられる。配向度の向上には積層を続けると配向度が向上する CeO₂ が用いられることが多い。バリア層は金属テープからの不純物金属の拡散の防止を目的として、金属テープ基材と配向層の間に積層される。

(iii) 超伝導層

超伝導層の成膜にあたっては、PLD (Pulsed laser deposition)法や MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法を始めとする気相法、固相反応法である MOD (Metal Organic Deposition)法、並びに液相法である LPE (Liquid Phase Epitaxy)法が代表的な成膜手法として挙げられる。表 1-1 に代表的な成膜手法とそれぞれの手法の特徴を示す。PLD の利点は、研究当初より高特性な膜が得られていることが挙げられる。しかしながら、成膜レート並びに成膜面積の問題があり、工業的には不利な手法である。MOCVD 並びに MOD は有機金属を原料としている以上、特性が原料の品質によって左右される。さらに MOD は、有機溶液の塗布、乾燥、有機物の分解、本焼という複数の工程が必要であること、また、均一な溶液塗布は困難であり、必ず膜に不均一性が生じるという問題がある。LPE 手法においては、成膜レートが非常に早いために膜厚制御が困難であるということ、他の手法と比較しておよそ 100 °C 以上の高温環境が必要であり、これらの短所が長所を上回っているために、研究の主流とはなっていない。しかしながら、PLD、MOCVD、MOD が超伝導層の断面積を増加

表 1-1 代表的な成膜手法とそれぞれの特徴。

	PLD	MOCVD	MOD	LPE
成膜方法	高エネルギーレーザーをターゲットに照射することで、原料を蒸発させて蒸着・結晶化させる。	有機金属を含んだガスを基板に噴霧し、蒸着・結晶化させる。	基板上有機金属原料を塗布し、熱分解して非晶質金属を得る。本焼過程で結晶化させる。	溶融した原料から、液相を介して原料を供給、結晶成長させる。
結晶性	○	○	△	◎
膜厚制御	◎	◎	○	×
性膜面積	△	○	◎	◎
成膜速度	△	○	△	◎
装置コスト	△	△	○	○
成膜温度	700–900°C	700–900°C	700–900°C	900–1000°C
課題	真空装置並びにレーザーの保守コストが高い。成膜速度が遅	有機金属原料に不安定性がある。	有機金属原料に不安定性がある。膜が不均一である。	膜厚制御が難しく、さらに他の手法と比較して高温環境が必

させるために厚膜化を行うと、ある一定の膜厚を超えた際に結晶性が低下し、上層部の J_c が劣化するという問題^[61]を抱えているのに対し、LPE は膜厚の増加に伴って結晶性が向上するという利点があるため、成膜温度ならびに膜厚制御の問題を解決することが出来れば、研究の主流になり得る可能性がある。超伝導層に利用される材料は、ほとんどの場合が Y123 並びに RE123 である。Y124 系に関しては、真空プロセスにおける成膜は、低酸素分圧・高温下で行われるため、その場で結晶化させることが非常に難しいこと、また、Y123 系に匹敵する特性の報告が少ないことから、長尺における線材の作製の報告はない。

(iv) 安定化層

安定化層は超伝導層の機械的な保護並びに、何らかの理由で超伝導状態が壊れた際に、大量の電流とジュール熱を迂回させて逃がす役割を有する。安定化層としては Ag や Cu がしばしば用いられる。

1.5.3. コーテッドコンダクター方式の課題

現在、コーテッドコンダクター方式には後述する課題があり、これを解決する必要がある。

(i) 磁氣的異方性

Y123 構造の異方性に起因し、 c 軸に並行に磁場をかけた場合に対して、垂直に磁場をかけた際には大きく J_c が低下する。人工的に c 軸に垂直な人工ピンニングセンターを導入することによって、特性の改善が図られているが、全方位の印加磁場に対して均一な特性を有する線材の作製は困難であると予想される。

(ii) 接合の問題

MRI などにおける高磁場発生電磁石の連続運転においては、永久電流によって磁場を発生させるために、超伝導コイルをループさせる必要がある。現状においてはコーテッドコンダクターの接合はハンダなどの非超伝導物質を用いた方法が主流であるため、接合部における抵抗損失が存在する。これに対して、超伝導バルク体に接合部を埋め込む方法や、コーテッドコンダクター上の超伝導層同士を熔融させて、再結晶させる手法が報告されている^[62]。しかし、実際の応用に際しては、例えば超伝導コイルを巻き終わったあとに接合するため、その場において可能な接合法が必要とされる。

(iii) 不均一性

超伝導線材の応用に際しては、数百 m～数 km の長さを必要とされる。そのうちの一箇所でも超伝導状態が壊れていれば、抵抗損失により熱源となり、流せる電流が大幅に少なくなるため、全体の性能に大きく影響を与える。このことから、長尺に渡って同じ品質を有する必要があるために、高度な品質管理並びに安定した成膜の技術が要求されるが、この課題が製品化にあたって一つの大きな壁となっている

(iv) コスト

配向・バリア層並びに超伝導層の成膜に真空装置を利用することが、コスト低減の妨げとなっている。また、Y 並びに RE 金属は希少金属であるために、現在の金属系線材と比較して原料コストの増加は免れない。このため、より単位面積あたりのコストが低く、性能が高い線材が要求される。また、同じ作製コストで流せる電流が 2 倍になれば、単純にコストが半減したのと同じと思われるが、冷却部の体積も削減できるために 2 倍以上の効果があり、さらなる高 J_c 化が望まれる。

1.6. 熔融水酸化物法 (Molten hydroxide method)

前述したコーテッドコンダクターの課題の(iii)及び(iv)に関して、超伝導層の成膜手法の改善による解決が有効であると考えられる。LPE によって良質な単結晶が成長することに着目すれば、不均一性の問題を解決できる上、将来的には配向層の削減も可能になると予想される。超伝導層の成膜温度が低下すれば、金属テープ基材からの不純物元素を防ぐためのバリア層の削減が可能である。さらに金属基材と超伝導層が直接接触するようになれば、超伝導が壊れた際の電流の迂回経路は金属基材上になるため、もはや安定化層は Ag 等の貴金属ではなく、保護の役割を果たすものを積層するだけで十分になると予測され、結果として大幅なコストダウンに繋がる。上記の要求に対して、私は低温 LPE 手法である熔融水酸化物法に着目した。

1.6.1. 熔融水酸化物法の概略

熔融水酸化物法は La-Ba-Cu-O 系の超伝導体において、NaOH や KOH などの水酸化物溶液中で、結晶が成長する手法^[63]として報告されていたが、1993 年に L.N. Marquez らは同手法で 450°C という低温下で RE123 (RE= Gd, Eu, Sm, Nd)の合成が可能であることを示した^[64]。図 1-27 に NaOH-KOH 溶液を用いて合成された Eu123 の SEM 画像を示す。合成された試料は 1 辺が数十～数百 μm の結晶の集まりであり、この Eu123 は双晶を持たない単結晶であることが報告された。Eu123 の T_c はバルク値で 94 K^[30]であるが、得られた Eu123 は RE/Ba 置換による T_c の低下によって 75 K まで低下していることが報告された。また、Y 並びに Gd よりも小さいイオン半径の RE を用いた際には、RE₂Cu₂O₅ 相の生成により、RE123 相が合成されないとしている。さらに、同氏らは 1994 年に同様の手法で条件を変更することによって、Eu124 が得られること^[65]を報告した。

1996 年に、S.A. Sunshine らはフラックスとして KOH を用い、Y123 の単結晶が得られることを報告した^[66]。さらに、得られた Y123 単結晶は $T_c = 91 \text{ K}$ を示すことが報告された。しかしながら、報告における合成温度は 750°C であり、Marquez らの報告した温度より 300°C 程度高い温度が必要であった。

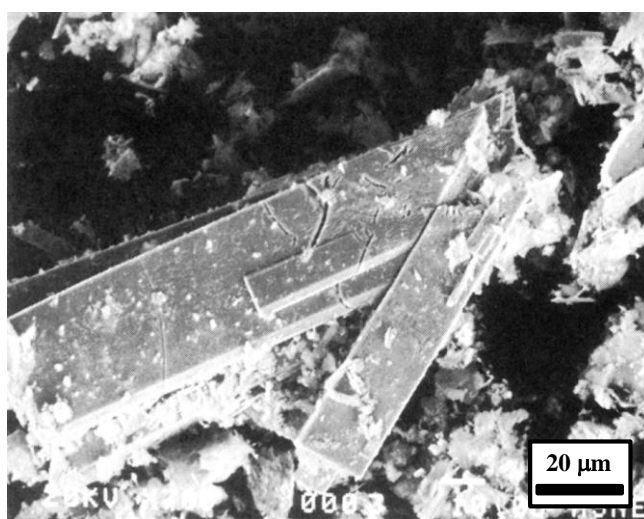


図 1-27 NaOH-KOH を用いて合成された Eu123 の SEM 画像。

1997年にはH.Y.Tangらによって電気化学合成法を用いることで、410°CのNaOH-Ba(OH)₂溶液中でEu123が得られることが報告された^[67]。Tangらの電気化学合成は、熔融液中にAg線の電極を挿入し、メッキのようにEu123結晶を析出させるという手法である。しかしながら、成長したEu123結晶の T_c は77Kであり、Marquezらの報告と同様に、RE/Ba置換によって T_c が低下していると報告した。

上述のように、500°C以下の低い温度における熔融水酸化物法を用いたRE123・RE124の合成の報告においては、高い T_c を示す報告は無かったが、2007年にY.T.Songによって、550–790°Cにおいて、熔融したKOH中でY124単結晶が成長することを報告した^[68]。さらに、得られた単結晶は、Yに対して12%のCaをドープすることによって、Y123のバルク値に匹敵する $T_c=91K$ を示すことが報告された。さらに、高压酸素を用いなければY124系超伝導体の良質な試料を作製するのが困難であったが、熔融水酸化物法を用いれば1気圧の大気中で合成を行うことが出来るため、Y124の応用の可能性を広げる報告であったと言える。

1.6.2. 熔融水酸化物法によるRE124・RE123の成膜とその課題

私は、Songらの報告した手法が、550–790°Cと他の手法と比較して低い温度において、高い T_c を有するY124単結晶の育成が可能であることに着目した。Yamadaらは同手法を用いることで、種々のREにおいて単結晶の合成が可能であること^[69]や、合成中に、種結晶として単結晶基板を入れることによって、単結晶基板上にRE124あるいはRE123が成膜可能であることを報告してきた^[70,71]。それまで、液相成長によるRE124薄膜の作製報告は無かったが、Yamadaらは1気圧の大気中でかつ、アルミナるつぼやマッフル炉という一般的な合成容器・電気炉の中において、薄膜が形成可能であることを示した。

しかし、この手法には幾つかの課題が存在することが判明した。

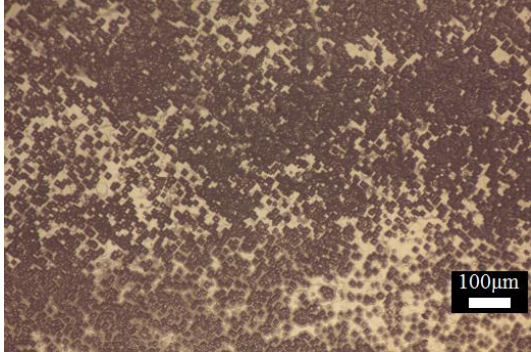


図 1-28 650°C の KOH 溶液中で 12 時間経過した MgO 単結晶基板の表面。

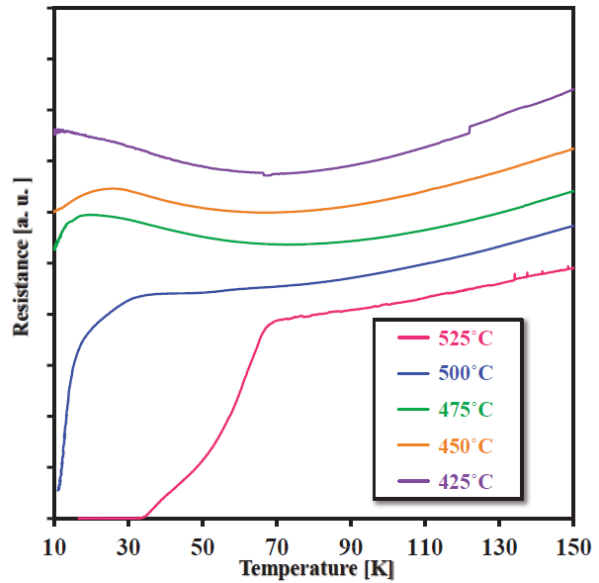


図 1-29 KOH 溶液を用いて異なる溶液温度で成膜した Nd123 膜の電気抵抗の温度依存性^[71]。

課題 1. KOH 等の熔融水酸化物による基材の腐食

KOH を始めとする熔融水酸化物は、非常に高い腐食性を有している^[72]ために、容器や超伝導テープの基材に強く制限がかけられる。特に金属元素の拡散によるコンタミネーションは超伝導特性を著しく低下させる恐れがある。図 1-28 に 650°C の KOH 溶液中で 12 時間経過した MgO 単結晶基板の表面の光学顕微鏡写真を示す。MgO 単結晶基板の表面には無数のエッチピットが形成されており、KOH によって腐食されたことが分かる。これまでの研究から、LaAlO₃ は 700°C 以上、NdGaO₃ 及び SrTiO₃ は 500°C 以上でエッチピットが形成されることが分かっており、温度が高くなるに従って腐食は強くなるためなるべく低い温度において合成出来ることが望ましい。

課題 2. 合成温度の低温化に伴う、超伝導転移温度の低下

図 1-29 に KOH 溶液を用いて異なる溶液温度で成膜した Nd123 の電気抵抗の温度依存性^[71]を示す。525°C においては、30 K 付近でゼロ抵抗になっているが、それより低い温度で成膜した際には 10 K まで冷却してもゼロ抵抗にはならない。さらに、溶液温度が低温になるほど、半導体的な挙動が強くなっており、これらの原因は Nd/Ba 置換であると考えられる。このことから、非置換系である RE の採用や、置換報告の少ない RE124 系の特性向上に関する研究も視野に入れる必要がある。

課題 3. 連続的な結晶成長手法の確立

これまでの研究において、一定の温度の溶液中に酸化物原料や炭酸原料を入れた合成法

では結晶の成長は初めの数時間で終了してしまうことが明らかとなっている。また、Song らは高い温度から徐冷し、溶液を過飽和状態にすることで Y124 結晶が成長することを報告している。しかし、上記に上げたような手法は長時間の連続的な成膜には適していない。溶液の場所によって温度を変え、過飽和度を調整する温度差法や、Tang らの行った電気化学合成法^[67]が解決法として挙げられるだろう。

1.7. 本論文の研究目的並びに構成

1.7.1. 本論文の研究目的・検討内容

本論文は、REBCO 系超伝導体線材の形成の基礎研究として、単結晶基板上への低温成膜並びに高い超伝導特性を有する REBCO 系超伝導体の形成を目的とした。目的達成のために選んだ手段を下記に示す。

(I) NaOH-KOH 共晶溶液を用いた Eu123・Eu124 の低温合成と成膜への応用

1.6.2 において掲げた熔融水酸化物による機材の腐食に対する解決を目的とし、これまで基礎研究を KOH 溶液で行っていたのに対し、NaOH-KOH 共晶溶液を用いることで、さらなる低温において Eu123・Eu124 が形成可能であるかどうかを明らかにした。

(II) 熔融水酸化物法で成膜された Eu124 膜の熱分解による Eu123 膜の低温形成

(III)で得られた超伝導膜は、1.6.2 の課題 2 で挙げた超伝導転移温度の低下の問題から、77 K 以上の転移温度を有する膜が得られなかった。このことから、合成法の改善による T_c の上昇・あるいは後処理によって T_c を上昇させる必要があることが判明した。そこで、 T_c の高い超伝導体を得ることを目的とし、(III)によって得られた Eu124 相を Eu123 相に再形成することで、高い特性を有する Eu123 膜が得られるかどうかの検討を行った。

(III) 熔融水酸化物法による Y124 のストロンチウム添加効果

一般的に、同じ構造の銅酸化物超伝導体は高い T_c を有するほど高い磁場中の特性や、電気輸送特性を示すため、より T_c の高い物質探索を行う必要がある。そこで、1.4.2 で述べたように、Y124 は高圧下において高い T_c を示すため、常圧下においても潜在的に高い T_c を示す可能性を有していると考えられる。私は、Sr 置換 Y124 の T_c 上昇の機構が不明瞭であること、熔融水酸化物を用いると良質な単結晶が得られることに着目した。より高い T_c を有する Y124 を形成すること並びに、 T_c 上昇の機構を明らかにすることを目的として、熔融水酸化物法を用いて Sr 添加 Y124 を形成し、特性評価を行った。

(IV) 熔融水酸化物法による高 T_c ストロンチウム添加 Y124 膜の成膜と評価

(I)において得られた Sr 添加 Y124 は、磁化率測定において、これまで報告された Sr 添加 Y124 より高い T_c を示した。これを受けて、電気抵抗測定においても Sr 添加 Y124 の T_c の上昇を確認すること、また、薄膜応用の可能性の検討を目的とし、単結晶基板上への Sr 添加 Y124 膜の形成及び、電気特性の調査を行った。

1.7.2. 本論文の構成

第 1 章では主に Y123、Y124 の諸特性並びに超伝導線材の開発の現状や、熔融水酸化物法を用いた REBCO の形成の現状について述べ、それを踏まえて研究目的の設定を行った。

第2章では本研究に用いた主な実験装置の装置原理の解説を行う。

第3章では、NaOH-KOHがEu123及びEu124の合成温度の低温化に寄与するかどうかを検討する。

第4章では、第3章で得られたEu124膜を低酸素分圧下の熱処理することで、Eu123膜を得られるかどうかの検討を行う。また、得られた膜の配向性並びに電気特性の調査を行う。

第5章では、Sr添加Y124粉末試料の合成と、格子定数並びに T_c の傾向から、SrがY124結晶中でどのような役割を果たし、 T_c 上昇に寄与するのか検討する。

第6章では、Sr添加Y124膜を形成し、その配向性の評価並びに、成膜された膜の T_c 低下の要因に関して検討する。

第7章では、本研究において得られた結果をまとめ、今後の検討課題として挙げられることを述べる。

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M. I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature* **525** (2015) 73-76.
- [2] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **122** (2019) 027001.
- [3] A. Mattheiessen: *A. Philos. Trans.* (1862).
- [4] H. K. Onnes: *Leiden Comm.* **124c** (1911) 20.
- [5] W. Meissner, H. Franz: *Z. Physik* **65** (1930) 30.
- [6] Asermann, Friederich, Justi, Kramer: *Z. Physik* **42** (1941) 349.
- [7] B. T. Matthias, T.H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit: *Phys. Rev.* **95** (1954) 1435.
- [8] J. R. Gavaler: *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973)480.
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu: *Nature* **410** (2001) 63.
- [10] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. R. Cohen: *Phys Rev. Lett.* **12** (1964) 474.
- [11] A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt: *Sol. St. Comm.* **17** (1975) 27-28.
- [12] J. Bardeen, L. Cooper, J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [13] J. G. Bednorz, K. A. Muller: *Z. Phys. B-Condensed Matter* **64** (1986) 189.
- [14] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [15] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [16] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann: *Nature* **332** (1988) 138.
- [17] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. guo, H. R. Ott: *Nature* **363** (1933) 56-58.
- [18] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012–10013.
- [19] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008)

- 3296–3297.
- [20] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao: *Europhys. Lett.* **82** (2008) 57002.
- [21] W. Meissner, R. Ochsenfeld: *Naturwissenschaften* **21** (1933) 787-788.
- [22] B. S. Deaver, W. M. Fairbank: *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 4.
- [23] R. Doll, M. Nabauer: *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 51.
- [24] U. Essmann, H. Träuble: *Phys. Lett.* **24A** (1967)526-527.
- [25] A. A. Abrikosov: *J. Phys. Chem. Solids* **2** (1957) 199-208.
- [26] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [27] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitamura, K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1228.
- [28] H. Yakabe, M. Kosuge, J. Tsujino, Y. Shiohara, N. Koshizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4754.
- [29] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine: *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7458.
- [30] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226.
- [31] F. Tao, G. C. Che, G. D. Liu, Z. X. Zhao, F. Wu, H. Chen, S. L. Jia, C. Dong: *J. Alloy. Compd.* **290** (1999) 298–303.
- [32] J. K. Liang, X. T. Xu, S. S. Xie, G. H. Rao, X. Y. Shao, Z. G. Duan: *Z. Phys. B Condensed Matter* **69** (1987) 137-140.
- [33] 桜井弘: “元素 111 の新知識”, 講談社 (1998) 273 頁. ISBN 4-06-257192-7.
- [34] B. Okai: *Jpn. Appl. Phys.* **29** (1990) L2180.

- [35] Y. Xu, M. J. Kramer, K. W. Dennis, H. Wu, A. O'Connor, R.W. McCallum, S. K. Malik, W. B. Yelon: *Phys. C* **333** (2000) 195-206.
- [36] R. D. Shannon: *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
- [37] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [38] H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas: *Nature* **331** (1988) 596.
- [39] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher, E. Jilek: *Phys. C* **160** (1989) 449-457.
- [40] T. B. Lindemer, F.A. Washburn, C.S. MacDougall, R. Feenstra, O. B. Cavin: *Phys. C* **178** (1991) 93-104.
- [41] T. Wada, N. Suzuki, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L915-918.
- [42] J. Karpinski, E. Kardis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher: *Nature* **336** (1988) 660.
- [43] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka: *Nature* **341** (1989) 41-42.
- [44] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, A. G. Markelz: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- [45] B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter: *Phys. C* **157** (1989) 478-482.
- [46] E. N. Van Eenige, R. Griessen, R. J. Wijngaarden: *Phys. C* **168** (1990) 482-488.
- [47] J. J. Scholtz, E. N. van Eenige, R. J. Wijngaarden, R. Griessen: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 3077-3082.
- [48] C. Meingast, J. Karpinski, E. Jilek, E. Kaldis: *Phys. C* **209** (1993) 591-596.
- [49] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, M. R. Dietrich, H. Wühl, J. Karpinski, E. Kaldis, and S. Rusiecki: *Phys. C* **167** (1990) 335-338.
- [50] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G. W. Crabtree: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2130-2133.
- [51] T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi, S. Tanaka: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11209-11213.

- [52] M. K. Van Bael, A. Kareiva, G. Vanhoyland, J. D'haen, M. D'Olieslaeger, D. Franco, C. Quaeyhaegens, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke: *Phys. C* **307** (1998) 209-220.
- [53] J. Karpinski, S. M. Kazakov, M. Angst, A. Mironov, M. Mali, J. Roos: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 094518.
- [54] Y. Itoh, S. Adachi, T. Machi, N. Koshizuka: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 180511.
- [55] “The First Superconducting Magnet”:
<http://physicscentral.com/explore/pictures/supercoil.cfm> (2019/05/19 アクセス).
- [56] G. B. Yntema: *Phys. Rev.* **98** (1955)1197.
- [57] H. P. Cady and D. F. McFarland: *Trans Kans Acad Sci.* **20** (1906) 80-81.
- [58] “株式会社フジクラ |研究開発| Fujikura Odyssey”:
http://www.fujikura.co.jp/rd/odyssey/vol_05/01.html (2019/05/19 アクセス).
- [59] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219-222.
- [60] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 769.
- [61] B.W. Kang, A. Goyal, D. F. Lee, J. E. Mathis, E. D. Specht, P. M. Martin, D. M. Kroeger :*J. Mater. Res.* **17** (2002) 1750-1757.
- [62] Y. J. Park, M. W. Lee, Y. K. Oh, H. G. Lee, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 085008
- [63] W. K. Ham, G. F. Holland, A. M. Stacy: *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5214-5215.
- [64] L. N. Marquez, S. W. Keller, A. M. Stacy: *Chem. Mater.* **5** (1993) 761.
- [65] D. Sandford, L. N. Marquez, A. M. Stacy: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 422-423.
- [66] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer: *J. Mater. Res.* **12** (1977) 1210-1213.
- [67] H. Y. Tang, H. Y. Hshu, C. S. Lee, J. L. Yang, M. K. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 16-20.

- [68] Y. T. Song, J. B. Peng, X. Wang, G. L. Sun, C. T. Lin: *J. Crystal Growth* **300** (2007) 263-226.
- [69] Y. Nagira, T. Hara, Y. Yamada, K. Kuroda, S. Kubo: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **35** (2010) 11–13.
- [70] S. Funaki, F. Nakayama, Y. Yamada: *Phys. Proc.* **27** (2012) 284–287.
- [71] S. Funaki, Y. Yamada, Y. Miyachi, R. Okunishi: *Phys. Proc.* **65** (2015) 125-128.
- [72] R. T. Coyle, T. M. Thomas, G. Y. Lay: *J. Materials for energy systems* **7** (1986)345-352.

第2章 装置原理

本章では、実験に用いた主な装置の原理を解説する。以下に利用した装置と、その使用用途を示す。

1. XRD (X-Ray Diffractometer)
合成相の同定並びに格子定数の決定。結晶配向性の評価。
2. 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)
薄膜の表面観察、また断面観察から膜厚の決定。
3. 超伝導量子干渉計(SQUID: Superconducting QUantum Interference Device)
磁気モーメントの温度依存性から、超伝導転移温度を決定。
4. GM 冷凍機と直流四端子法による電気抵抗値の温度依存性の測定
電気抵抗値の温度依存性から、超伝導転移温度を決定。

2.1. XRD (X-Ray Diffractometer)

XRD (X-Ray Diffractometer)は結晶質の試料に特性 X 線を入射し、結晶からの回折 X 線を測定することによって、結晶相、配向性などを評価する装置である。本節においては相の同定並びに格子定数の決定に用いた 2θ - θ 法、結晶の配向性を調べるために用いたロックンギングカーブ測定並びに ϕ スキャン測定の原理を説明する。

2.1.1. 2θ - θ 法

ディフラクトメータによる測定方法の一つとして、一般的に 2θ - θ 法が用いられる。図 2-1 に XRD 2θ - θ 法の概略図を示す。X 線源から照射された X 線は試料の最表面で回折し、計数管が移動することによって 2θ の値と強度が記録される。このとき、計数管は試料の表面を中心軸とした円周上を移動する。計数管が 2θ 移動するとき、試料回転台が θ 回転する。このように測定することで、常に試料表面に対する入射角と回折角が等しい回折 X 線が記録される。以上のことから、 2θ - θ 法で測定するのに適している試料は、試料ホルダーに圧粉して表面を平坦にした粉末や、基板上に成膜された試料など、表面が平面的な試料である。

2θ - θ 法の長所は、粉末試料の作成が試料ホルダーに圧粉するだけであるため簡易的であることや、配向面に対する入射角と回折角が常に等しい状態で測定しているため試料が配向していても測定できるという点が挙げられる。また、試料に対する X 線の照射面積が大きく強度の強い回折 X 線を得られる集中法を用いることができ、これは大きな長所である。本研究においては、 2θ - θ 法によって合成相の同定並びに格子定数の評価を行った。

2.1.2. θ スキャン(ロックンギングカーブ測定)

測定対象の試料の結晶が配向している場合、 2θ - θ 法では回折 X 線を観察できない場合がある。これは、デバイシユラー環は無秩序な向きで結晶子が配置されていなければ出来ないこと、また、 2θ - θ 法においては、X 線の入射角と回折角が常に試料表面に対して等しい角度

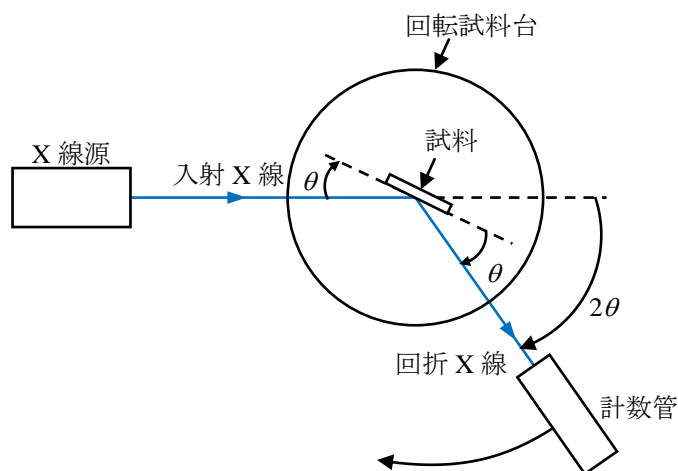


図 2-1 XRD 2θ - θ 法の概略図

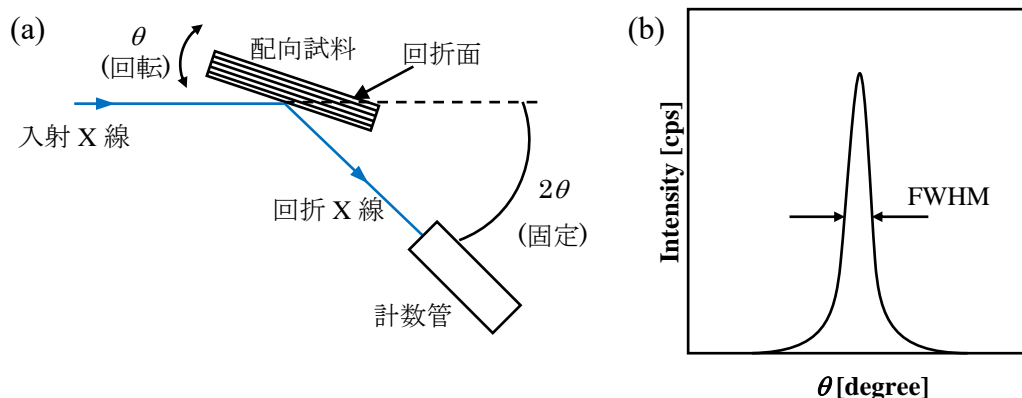


図 2-2 (a) θ スキャン(ロッキングカーブ測定)の概略図と、(b)配向した試料の θ スキャン結果の模式図。

になるように測定されるため、試料表面に平行な回折面が存在しない場合、回折が起こらないことが原因である。このような時、結晶の有する回折面の向きに対して、入射角と回折角が等しくなるように調整(θ 補正)する必要がある、 θ スキャン(ロッキングカーブ測定)を行う。配向した試料から回折が予測される 2θ に計数管を固定し、試料を θ だけ回転させることによって、回折面に対して入射角と回折角が等しくなった時に、計数管によって回折 X 線が観察される(図 2-2 (a))。配向した試料であれば、図 2-2 (b)に示すようなパターンを得ることが出来る(無配向であれば平坦なパターンが得られる)。回折強度が最大となるように、 θ にオフセットをかければ θ 補正が完了する。

また、 θ スキャンから試料の配向性を評価することが出来る。試料中の結晶が強く配向しているほど、ピークパターンは鋭くなり、その鋭さを示す指標として、ピークの最大値の半分の値におけるピーク幅 (FWHM: Full width at half maximum) という値が用いられる。FWHM が小さいほど配向性は高い。本研究では、超伝導相の配向性を検討するために、 θ スキャン測定を行った。

2.1.3. ϕ スキャン測定

θ スキャンからは結晶の 1 つの軸がどれだけ同じ向きを向いているかという 1 次元的な情報が得られるが、1 つの軸が同じ向きであっても、残りの軸が同じ向きであるとは限らない。ある向きに結晶の 1 つの軸が配向している場合、残りの軸がその軸に対してどれだけ回転しているかのばらつきの度合いは、 ϕ スキャンによって評価することができる。

図 2-3 に ϕ スキャンの概略図と、面内方向に配向した試料の ϕ スキャン結果の模式図を示す。 θ スキャンにおいては、特定面からの回折を予測し、予めその面から回折が得られるように θ 並びに χ の値を設定する必要がある(図 2-3 (a))。 θ は回折が予測される面の 2θ の値から設定する。X 線源並びに計数管を、試料の既知の配向軸から χ だけ傾ける。 χ は回折が予測される回折面の面指数から求めることが出来る。この状態において、 ϕ を回転させる

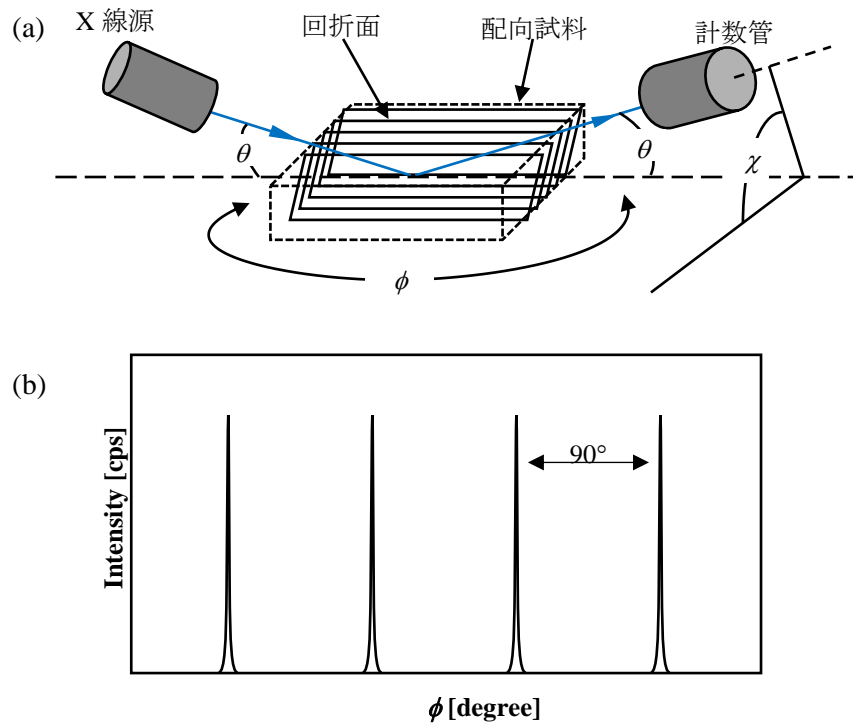


図 2-3 (a) ϕ スキャンの概略図と、(b)面内方向に配向した試料の ϕ スキャン結果の模式図。模式図は、結晶の対称性が四回対称の場合。

ことによって、図 2-3 (b)のような ϕ スキャン結果を得ることが出来る。模式図においては、 90° 間隔でピークが現れており、結晶の対称性が既知の配向軸に対して四回対称であることを示す。無配向である場合には、平坦に近いパターンが得られる。本研究においては、単結晶基板上に c 軸配向した RE123 に対して ϕ スキャンを行うことで、 a, b 軸の配向情報を得た。

2.2. 走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)

走査型電子顕微鏡は、試料に電子ビームを照射し、その際に発生する反射電子あるいは二次電子の放出量から、試料の表面の凹凸の情報を画像化する装置である。光学顕微鏡は原理上、分解能が可視光の波長(300 nm 程度)に制限されるのに対し、電子顕微鏡は電子の物質波の波長が非常に短いことから(電子の加速電圧にもよるが、1 nm 以下)、光学顕微鏡と比較して高い分解能を有する。図 2-4 に走査型電子顕微鏡の概略図を示す。電子顕微鏡は主に、電子銃、レンズ・走査コイル、検出器から構成される。また、電子顕微鏡で得られる像には、反射電子による像と二次電子による像の二種類の像が得られる。本節においては電子顕微鏡の主な構成装置と、二次電子による像についてそれぞれ解説を行う。

2.2.1. 電子線源

電子線源としては、タングステンフィラメントを加熱することによる熱電子銃を線源とする場合と、タングステン結晶の微細針に電圧をかけることによる電界放射型の電子銃を線源とする場合がある。電界放射型の電子銃は熱電子銃と比較し、1000 倍程度の輝度と、非常に小さい電子スポットを作り出すことが出来るため、高分解能な像が得られる。また、熱電子銃型と比べて長寿命であるという利点もある。しかし、電界放射型は高い真空度を要求するため、常に装置全体を真空引きしておく必要があるという短所がある。

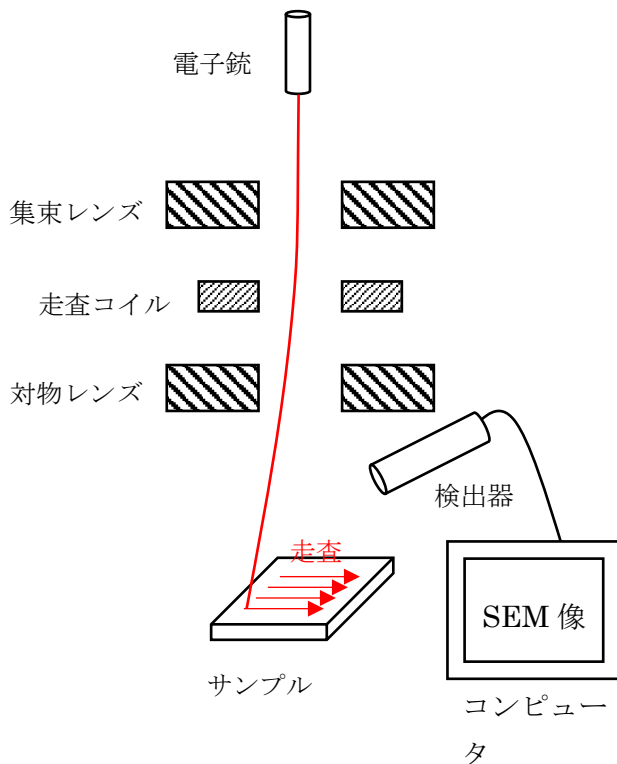


図 2-4 走査型電子顕微鏡の概略図。

2.2.2. レンズ・走査コイル

レンズ、走査コイルともに、電界あるいは磁界によって電子銃から発生した電子線を制御する装置である。レンズは集束レンズと対物レンズの二種類が存在する。レンズの役割は試料に対して局所的に電子線を照射することであり、電子スポットが小さいほど高い分解能を有する。また走査コイルは、電子線が試料に当たる場所を制御する役割がある。試料表面に電子線を走査することによって、平面的な像を得ることが出来る。

2.2.3. 検出器

二次電子の検出には、高電圧で電子をシンチレータに加速・衝突させ、その時に発生する光を光電子倍增管によって電気信号に変換する。また、反射電子像を得る際に用いる検出器においては、反射電子のエネルギーが高いため、高電圧による加速を行わない。

2.2.4. 二次電子による像の観察

図 2-5 に試料に電子線が入射した際に発生する二次電子の模式図を示す。試料に電子線が照射されると、試料中の電子がエネルギーを受け取り、二次電子として飛び出す。飛び出した二次電子は、試料から浅いほど試料表面に放出されやすい。そのため、試料に対する電子線の入射角が浅いほど試料表面への二次電子の放出量が多い(図 2-5 (a))。凹凸のある試料に対して走査した場合、二次電子は傾斜の強い場所や、尖った場所で多く放出される(図 2-5 (b))。このときの二次電子の量を、検出器で測定し、明暗として記録することによって、試料の表面状態の画像が得られる。

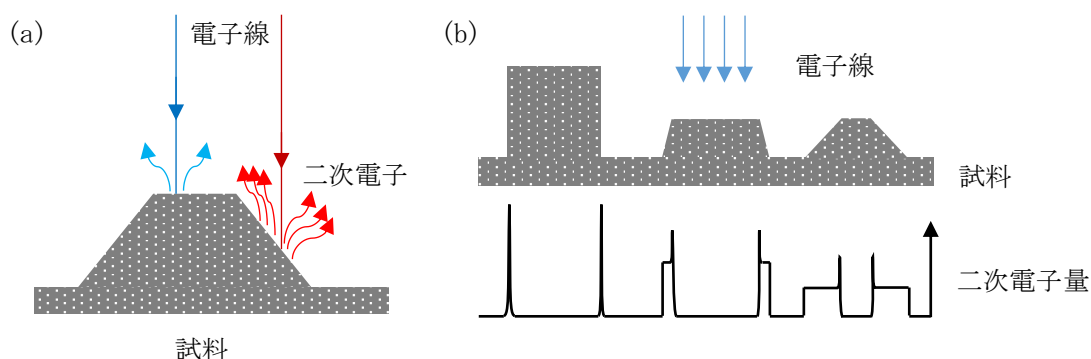


図 2-5 試料に電子線が入射した際の二次電子の発生の様式図。(a)入射角度による発生量の違い。(b)試料上を走査した際に発生する二次電子量の様式図。

2.3. 超伝導量子干渉計(SQUID: Superconducting QUantum Interference Device)

ジョセフソン効果は、2つの超伝導体の間に薄い絶縁体を挟んだとき、超伝導電子の波動関数が絶縁体の領域まで染み出すことによって、絶縁層を介して超伝導電流が流れる現象である。また、ジョセフソン接合とは、上記のような超伝導-絶縁体-超伝導の接合のことを指す。ジョセフソン接合部においては、容易に超伝導状態が崩壊する。例えば磁場を印加した際には優先的にジョセフソン接合部において磁束が侵入し、電流を流した際には優先的にジョセフソン接合部において超伝導状態が壊れる。このような、ジョセフソン接合部が磁場・電流に対して影響を受けやすい性質を利用することで、高感度な磁化測定を可能にするセンサーを SQUID (Superconducting QUantum Interference Device)素子と言う。図 2-6 に rf-SQUID 素子と dc-SQUID 素子の模式図を示す。SQUID 素子は、超伝導リングの一部をジョセフソン接合にしたものであり、それぞれリング内のジョセフソン接合が 1 つからなる SQUID 素子は rf-SQUID、2 つから成る場合は dc-SQUID である。dc-SQUID はリングの上下に電流を流し、そのときの電圧降下を測定するためのリードが付いている。また、超伝導リング内には、1.3.3 で述べたように、 Φ_0 の整数倍で量子化された磁束のみが貫いている。これらの素子による磁化測定の原理を簡単に説明する。

(i) rf-SQUID

SQUID 素子へ高周波の磁場を印加することによって、ジョセフソン接合部から超伝導リング内へ磁束の侵入と、外部への排斥が繰り返され、ジョセフソン結合部でジュール熱としてエネルギーが吸収される共鳴状態が生じる。共鳴状態において、測定対象の磁場を与えることによって、共鳴条件が変化するため、その変化から磁化を測定することが出来る。

rf-SQUID は dc-SQUID と比較して外乱に強く、比較的簡単に作成することが出来るため、dc-SQUID より早く実用化された。

(ii) dc-SQUID

図 2-6 の dc-SQUID の超伝導リングの上部からジョセフソン接合部を介して下部に向かって電流を流し、超伝導リングに磁場を与えたときに、ジョセフソン接合部において発生した電圧を測定する。このとき、ジョセフソン接合部においては、超伝導電流の位相差が発生し、この時の位相差はリング内の磁束に比例する。ジョセフソン接合部で発生する電圧降下は、位相差に応じて与えられるため、リング内の

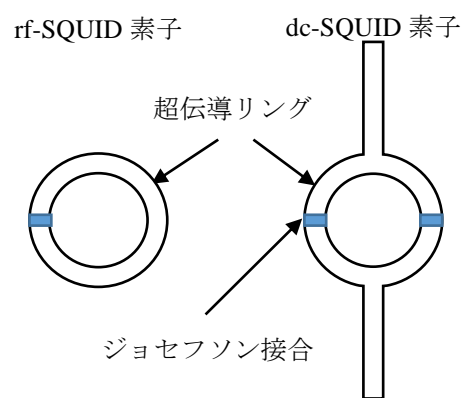


図 2-6 rf-SQUID 素子と dc-SQUID 素子の模式図。

磁束の増減に対して周期的な電圧変化が現れる。これを利用することで、磁化測定を行うことが出来る。dc-SQUID は rf-SQUID と比較して外乱には弱い、高い精度で測定できるという長所がある。

SQUID 素子は非常に外部の磁場の変化に対して敏感であるため、超伝導製の磁気シールドで覆われる。また、より高精度の測定を行うために、ピックアップコイルを用いて磁気信号を取り出す工夫などがされている。

本研究においては、カンタムデザイン社の MPMS を用いて試料の磁気モーメントの温度依存性を得た。図 2-7 に超伝導体の磁気モーメントの温度依存性の模式図を示す。超伝導状態の物質は、マイスナー効果を示すことから、磁気モーメントは負の値を示す。常伝導状態において常磁性である物質の場合は、磁気モーメントが負に値が振れ始める温度が T_c^{onset} としてしばしば定義される。ZFC (Zero Field Cool)は無磁場下で転移温度以下まで冷却した後、磁場をかけ、温度を上昇させながら磁気モーメントの測定を行い、シールドイング曲線を得ることができる。FC (Field Cool)は磁場をかけた状態で試料の冷却を行い、マイスナー曲線を得ることができる。シールドイング曲線は、どれだけ磁場を内部に侵入させなかったかを見る事が出来るのに対し、マイスナー曲線はどれだけ磁場を排斥したかを見る事が出来る。また、ZFC と FC の交点は磁気的な履歴(ヒステリシス)が無くなる温度である(不可逆磁界温度, H_{irr})。本研究では、超伝導転移温度の評価に ZFC によるシールドイング曲線を用いた。

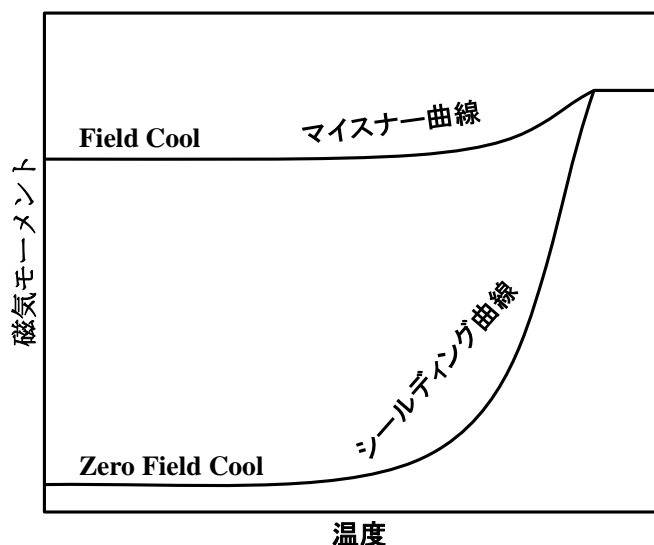


図 2-7 超伝導体の磁気モーメントの温度依存性の模式図。

2.4. 冷凍機と直流四端子法による電気抵抗値の温度依存性の測定

本研究においては、試料の電気抵抗値の温度依存性を得るために、GM 冷凍機によって試料の冷却を行い、直流四端子法を用いて電気抵抗値測定を行った。図 2-8 に直流四端子法と GM 冷凍機による電気抵抗値の温度依存性の測定の概略図を示す。電流値、電圧値、熱電対による温度をそれぞれ、定電流電源、電圧計、熱電対温度計によって測定し、通信ケーブルを介してコンピュータによって記録した。GM 冷凍機によって冷却されたコールドヘッドから、真鍮製試料台を介して熱伝導冷却により試料の冷却を行った。以下に、直流四端子法と GM 冷凍機の原理を簡単に示す。

2.4.1. 直流四端子法

試料の抵抗値を測定する際、二端子法では導線抵抗や接触抵抗が含まれてしまい低抵抗な物質の電気抵抗が正確に測定できないが、四端子法を用いることにより低抵抗な物質の抵抗値を正確に計測できる。具体的には、直流電源によって定電流を流しながら、試料で発生した電圧をデジタルマルチメータによって測定することによって、電気抵抗値を得る。

2.4.2. GM 冷凍機

本研究には冷凍機として 4KGM 冷凍機を用いた。GM 冷凍機は GM サイクルによって冷却を行う装置であり、冷媒 He ガスをコンプレッサで圧縮し、クライオスタット内のコールドヘッドで断熱膨張させることによって、冷却を行う。冷媒ガスには He が用いられ、最大で 2 K 程度まで冷却を行うことができる。

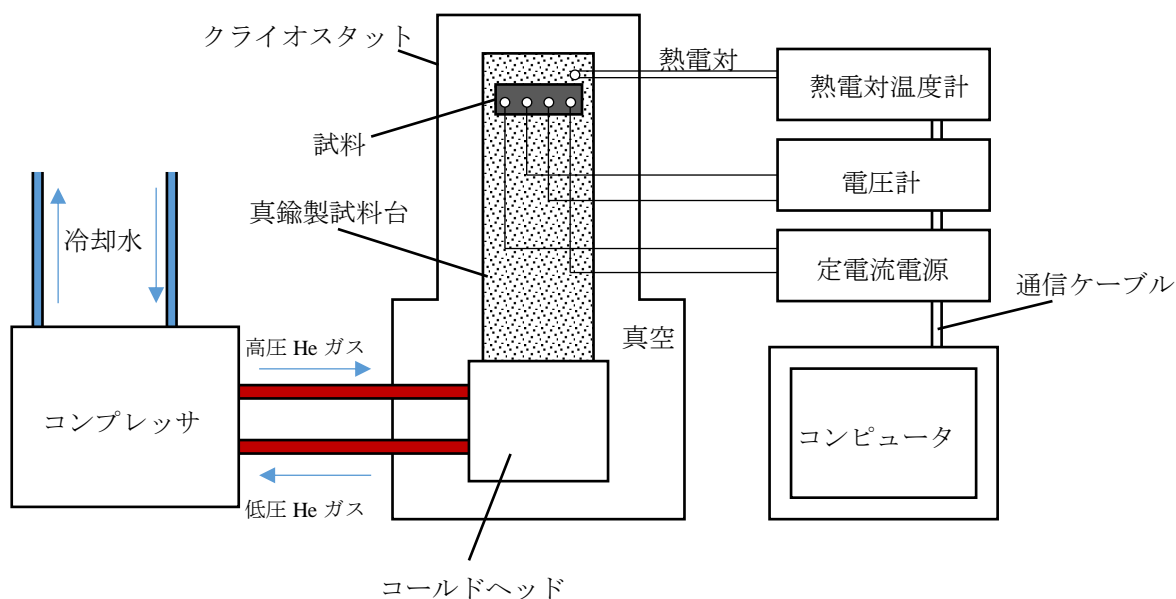


図 2-8 直流四端子法と GM 冷凍機による電気抵抗値の温度依存性の測定の概略図。

2.4.3. 電気抵抗測定による T_c の決定方法

図 2-9 に、電気抵抗測定に超伝導体の T_c の決定方法を示す。 T_c^{zero} の値は、測定機器の分解能よりも電気抵抗率が低くなった温度とした。また、 T_c^{onset} の値は、図中に示すように、金属的挙動を示す領域の延長線と、転移の角度が最も強い場所における接線との交点とした。

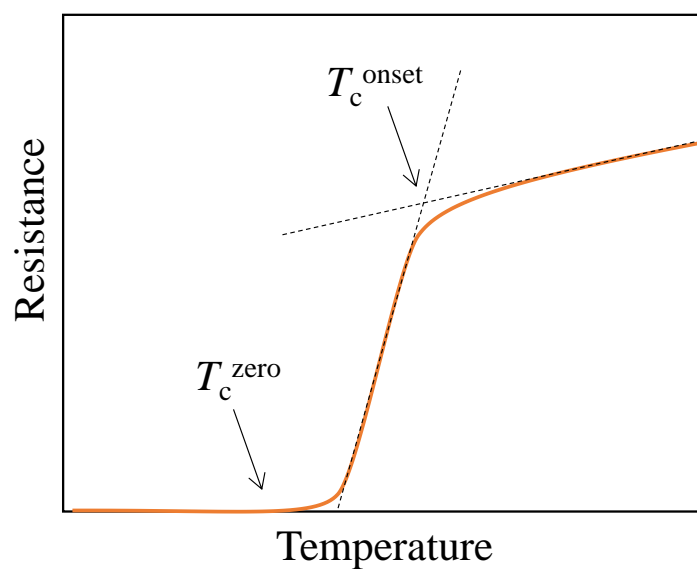


図 2-9 電気抵抗測定による超伝導体の T_c の決定方法。

第3章 NaOH-KOH 共晶溶液を用いた Eu123・Eu124 の低温合成と成膜への応用

3.1. 研究背景・研究目的

Song らが高い特性を有する Y124 の結晶成長を報告^[1]したことを受け、Yamada らは報告された手法を改良し、650°C における単結晶基板上への RE123・RE124 の成膜を報告した^[2]。しかしながら、熔融水酸化物法においては、1.6.2 で述べたように、KOH の腐食性の強さにより、単結晶基板がエッチングされるという問題があり、応用を考慮すればより低い温度において成膜を行う必要があると考えられる。

ここで、500°C 以下の低温において RE123・RE124 の合成に成功したグループと^[3, 4]、それ以上の温度が必要であったグループの報告^[5, 6]から、低温合成に必要な条件を検討した。表 3-1 に熔融水酸化物法による RE123, RE124 の合成・結晶成長の報告例を示す。500°C 以下の低い温度における合成においては、Marquez や Sandford が報告したように、RE として Eu 等のイオン半径の大きい RE が使用されている他、NaOH と KOH の共晶溶液がフラックスとして利用されている。特に、Marquez の報告において、RE として Y や Dy などイオン半径の小さいグループを用いた場合や、KOH, NaOH のみの溶液を用いた場合には RE123 が合成されないことを報告している。対して、Yamada らは、KOH のみを用いた場合であっても、715°C から徐冷することによって、イオン半径の大きいグループ、小さいグループ問わずに RE123 あるいは RE124 が合成可能であることを報告^[3]している。

表 3-1 熔融水酸化物法による RE123, RE124 の合成・結晶成長の報告例。

報告者	L. N. Marquez ^[3]	D. Sandford ^[4]	S.A. Sunshine ^[5]	Y. T. Song ^[6]
原料	RE ₂ O ₃ , Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O, CuO	Eu ₂ O ₃ , Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O, CuO	Y123 or Y ₂ O ₃ , Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O, CuO	Y123 and CuO or Y124
フラックス	NaOH-KOH	NaOH-KOH	KOH	KOH
成長温度	450°C	475°C	750°C	550–790°C
成長相	RE123(RE=Nd, Sm, Eu, Gd)	Eu124	Y123	Y124
Typical T _c	75 K (RE = Eu)	78 K	91 K	81 K
雰囲気	大気	湿潤酸素	窒素 or 酸素	大気
備考	KOH あるいは NaOH のみでは成長しな い。 RE=Y, Dy では RE ₂ Cu ₂ O ₅ が生成			高温から徐冷する ことにより結晶成 長

このような背景から、低温合成に必要な条件が、イオン半径の小さい RE を使用することによる $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 相などの異相の生成に依存しているのか、あるいは NaOH-KOH のような共晶溶液が必要であるのかを検討する必要がある。

私は、RE123・RE124 の低温成膜を目的とし、RE123・RE124 の低温成膜の条件の検討のために以下の研究を行った。

1. フラックスとして KOH を用いた際の、 $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 相の生成の有無による RE123・RE124 相の生成阻害の検討。
2. フラックスとして KOH 及び NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の、RE123・RE124 の成膜下限温度の検討。

3.2. 実験方法

図 3-1 に粉末試料の合成及び成膜の手順を示す。また、表 3-2 に示す条件において粉末試料の合成並びに成膜可否の検討を行った。RE 原料には Y_2O_3 あるいは Eu_2O_3 を、Ba 原料には BaCO_3 , BaO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を、Cu 原料には CuO を用いた。Ba 原料にいくつかの種類を用いたのは、事前に Ba 原料に依存して合成相が変化するという知見を得ていたため、低温合成において合成相にどのような影響を与えるかを検討する目的があったためである。原料を金属モル比にして RE : Ba : Cu = 1 : 2 : 4 比率で秤量した後、めのう乳鉢にて混合を行った。フラックスには KOH か、あるいは NaOH-KOH の共晶溶液(モル比にして 48.5:51.5)を用いた。フラックスは、Marquez らの記述^[3]を参考に、水分除去を目的として、10 分間 700°C で熱処理を施した。425–600°C のアルミナ製のるつぼの中で熔融したフラックスの中に、基板並びに原料を流し込み、12 時間保持、その後電気炉内で冷却した。すべての熱処理過程を、るつぼにアルミナ製の蓋をした状態で行った。水及びエタノールを用いて、基板並びに粉末結晶の洗浄を行った。合成相の評価は XRD 2θ - θ 測定にて、配向性の評価には θ スキャン並びに ϕ スキャン測定によって行った。RE123 相が得られた膜に関しては、電気抵抗値の測定を行う前に図 3-2 に示す温度プロファイ

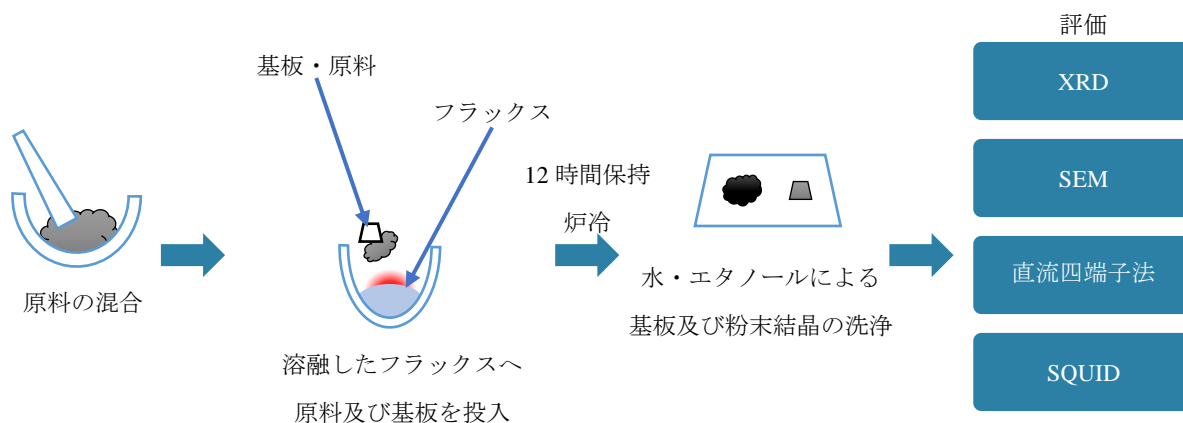


図 3-1 粉末試料の合成及び成膜の手順。

ルで酸素アニール処理を施した。また、超伝導特性の評価は直流四端子法による電気抵抗-温度

測定あるいは SQUID による磁気モーメントの温度依存性にて行った。表面状態の観察には光学顕微鏡並びに SEM を用いた。

表 3-2 粉末試料の合成及び成膜の条件。

原料	Y ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaO ₂ , Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O and CuO		
組成比	RE : Ba : Cu = 1 : 2 : 4 (molar ratio)		
	RE ₂ O ₃ +CuO +BaCO ₃	RE ₂ O ₃ +CuO +BaO ₂	Eu ₂ O ₃ +CuO
	2.5 g		1.4 g
フラックス	KOH or NaOH-KOH (48.5:51.5 in molar ratio) , 5 g		NaOH+KOH 5g +Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O 1.8 g
フラックスの前処理	at 700°C for 10 min		
成膜温度	425–600°C		
基板	SrTiO ₃ (100)		
熱処理時間	12 hour		
雰囲気	Air		

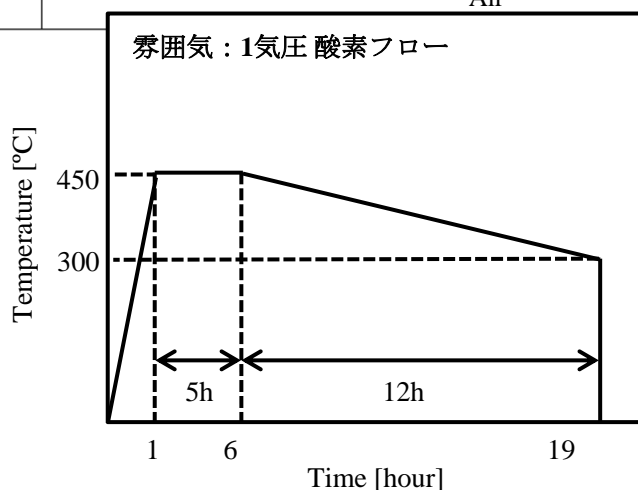


図 3-2 酸素アニール温度プロファイル

本研究では基板として SrTiO₃ (100)基板を用いた。表 3-3 に各種基板材料と熔融水酸化物法における成膜上の特性を示す。先行研究において熔融水酸化物法を用い種々の基板を用いて成膜を試みた結果として、NdGaO₃ と SrTiO₃ へ成膜可能であることが明らかとなっている。LaAlO₃ については熔融水酸化物に対する耐性は高いが基板を覆う膜が得られなかった。これは LaAlO₃ と RE123 の反応性、または濡れ性の問題か、あるいは格子ミスフィットを見ればわかるように、RE123 より格子間隔が狭いことが原因であると考えられる。MgO については熔融水酸化物による腐食が強く、膜が得られなかった。また、NdGaO₃ は RE123 との熱膨張係数差が大きく、クラックが入りやすいという欠点がある。本研究では成膜実績があり、より熱膨張係数差の少ない SrTiO₃ を基板として用いた。

表 3-3 各種基板材料と熔融水酸化物法における成膜上の特性。NdGaO₃ と MgO の格子ミスフィットは 45°回転して成長すると仮定して計算した。

材料	Eu123(O=7)との 格子ミスフィット	熱膨張係数[10 ⁻⁶ /K]	熔融水酸化物への 耐性	熔融水酸化物法における 成膜可否
NdGaO ₃	-0.07%	10.0	使用可	可
SrTiO ₃	0.22%	11.1	500°C 未満で使用可	可
LaAlO ₃	-0.55%	12.6	使用可	一部結晶付着
MgO	-6.53%	13.8	使用不可	不可
RE123	-	14.5 (RE=Y)	-	-

3.3. フラックスとして KOH を用いた際の、RE₂Cu₂O_x 相の生成による RE123・RE124 相の生成阻害

NaOH-KOH 共晶溶液を用いた Y の低温合成に関しては、既に Marquez らによって、RE₂Cu₂O_x 相の生成が RE123 相の生成を阻害すると報告されている^[3]。そこで、KOH のみの溶液においても、同様の現象が生じるのかどうかを検討する。図 3-3 に、RE 原料に Y₂O₃、Ba 原料に BaCO₃ を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ-θパターンを示す。RE として Y を用いた際には、600°C において Y124 が主相として確認できるが、550°C においては、YCuO₂ 相と、非超伝導相が現れ、Y124 相は確認できなかった。

次に、図 3-5 に、RE 原料に Eu₂O₃、Ba 原料に BaCO₃ を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ-θパターンを示す。RE として Eu を用いた際には、500–600°C において Eu123 あるいは Eu124 相を確認できた。Eu123 と Eu124 の強度比に着目すると、合成温度が低くなるほど Eu124 よりも Eu123 の合成割合が多くなることが分かる。また、475°C においては、わずかに Eu123 及び Eu124 相が確認できるが、殆どが BaCO₃、Eu₂O₃、CuO など出発原料を基本とした非超伝導相であり、さらに Eu₂CuO₄ を初めとする化合物の合成は確認できなかった。

次に、図 3-4 に、フラックスとして KOH を、RE 原料に Eu₂O₃、Ba 原料に BaO₂ を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ-θパターンを示す。BaCO₃ を用いた場合は Eu123 と Eu124 相が同時に出ていたのに対し、BaO₂ を用いた場合には、500–600°C において Eu124 相のみが確認できた。不純物相に関しては、BaCO₃ を用いた場合と同様であり、出発原料を基本とした非超伝導相のみが確認された。

図 3-6 に、フラックスとして KOH を用いた際の各種原料を用いた場合の合成相の温度変化を示す。RE に Eu を、Ba 原料に BaCO₃ を用いた場合には、RE123 と RE124 が混合して

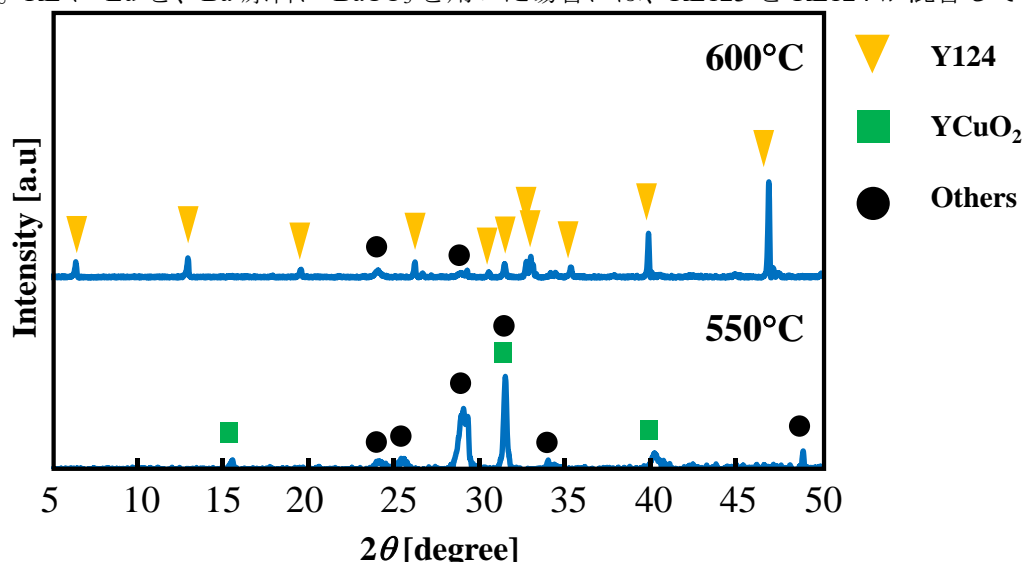


図 3-3 フラックスとして KOH を、RE 原料に Y₂O₃、Ba 原料に BaCO₃ を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ-θパターン。

いたため、RE123 (001)と RE124(002)の強度比をグラデーションにして視覚的に表した。

RE 原料として Eu を使い、RE 原料に Eu_2O_3 , Ba 原料に BaCO_3 を用いて合成した試料の XRD 2θ - θ パターンにおいて、Eu124 よりも Eu123 の合成割合が多くなることに関しては、

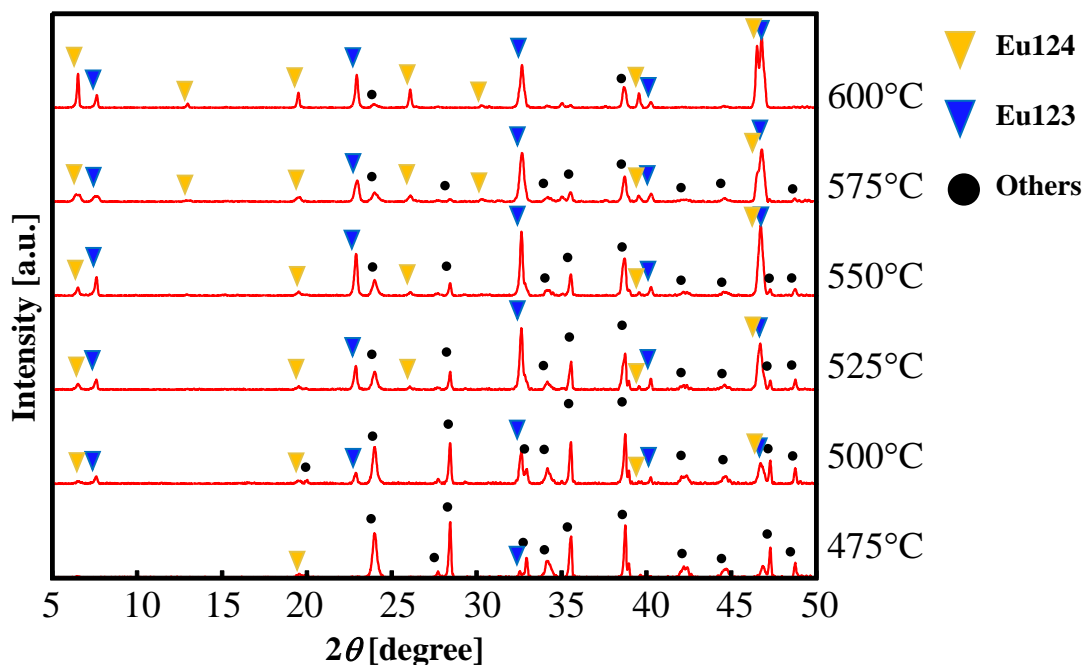


図 3-5 フラックスとして KOH を、RE 原料に Eu_2O_3 , Ba 原料に BaCO_3 を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ - θ パターン。

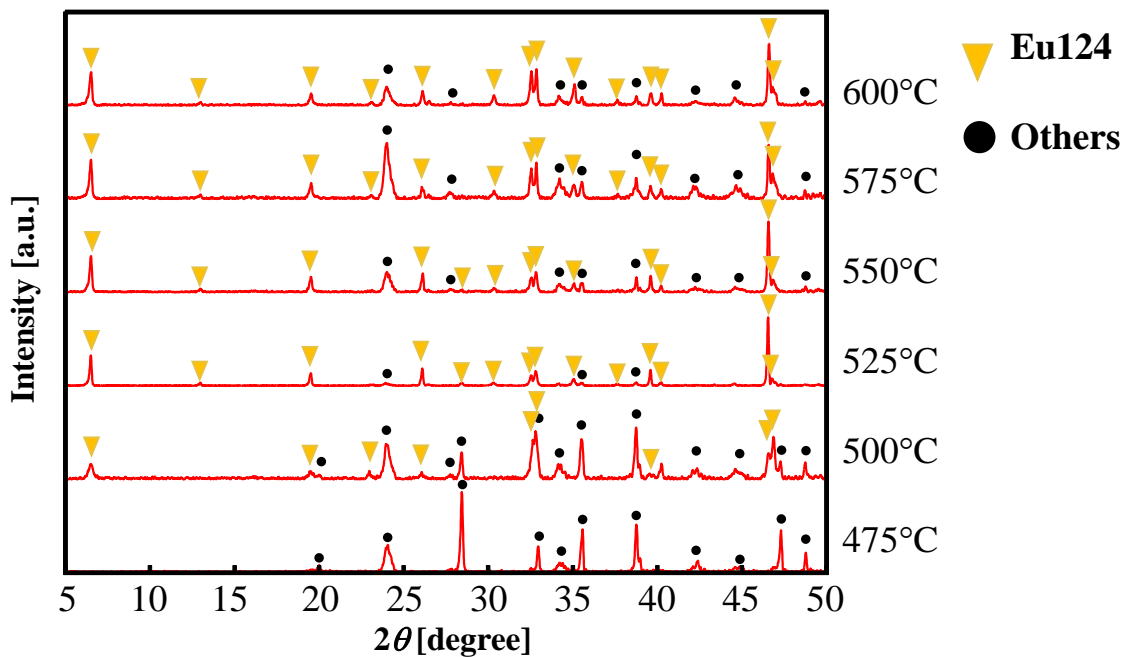


図 3-4 フラックスとして KOH を、RE 原料に Eu_2O_3 , Ba 原料に BaO_2 を用いて合成した試料の粉末 XRD 2θ - θ パターン。

図 1-18 や、図 3-7 に示した熔融水酸化物法による Y124 組成の $P(O_2)$ - T 相図⁷⁾から考えると、Y124 は Y123 よりも高酸素分圧、低温下において安定であるため、本研究の結果とは逆の傾向にあることが分かる。この要因については現在検討中であるが、1つ目に、これまで相図は Y に関してのものであり、Eu に関しては異なった相図となる可能性があることが挙げられる。2つ目に、Ba 原料として BaO_2 を使用した際にはこのような傾向が見られないことから、 $BaCO_3$ と KOH の化学反応過程で起きる酸素の化学ポテンシャルの変化によることが挙げられる。

Marquez らによると、NaOH-KOH 共晶溶液によって Y や Dy などのイオン半径の小さな希土類を用いて合成した際には、 $RE_2Cu_2O_5$ の生成によって RE123 相の生成が阻害されるとし、対して、イオン半径の大きな RE は $RE_2Cu_2O_5$ を生成できない^{8,9)}ため、RE123 の生成を阻害することがないとしている。本研究においては、Y を用いた際に、 $Y_2Cu_2O_5$ 相は確認できなかったが、 $YCuO_2$ 相($Y_2Cu_2O_4$)の生成が確認できた。本研究において、 $Y_2Cu_2O_5$ ではなく $Y_2Cu_2O_4$ が生成された原因としては、 550°C と比較的高い温度であることから*、溶液温度の変化による酸素の化学ポテンシャルの変化によって酸素の量が減少したと考えられる。また、Eu を用いた際には、 $Eu_2Cu_2O_5$ や、これまでに固相反応などにおいて合成報告のある Eu_2CuO_4 は確認できなかった。Eu を用いた場合の酸素の化学ポテンシャルの変化は、RE 原料として Eu を用い、Ba 原料として $BaCO_3$ を用いた際の結果に示したように、Eu123 と Eu124 の比率が合成温度によって変化していることに現れている。また、Ba 原料を $BaCO_3$

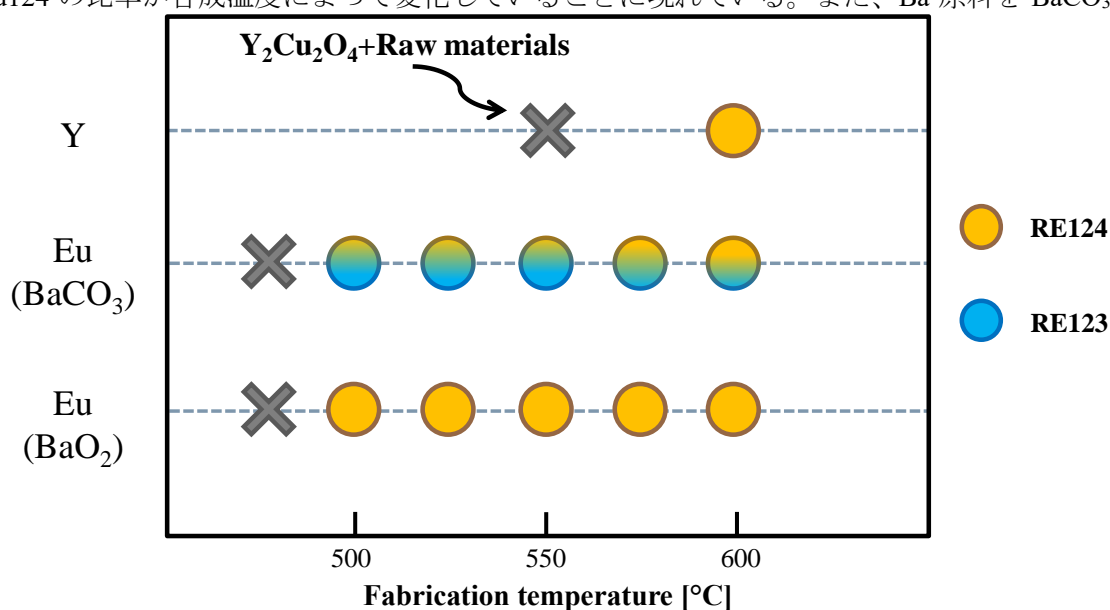


図 3-6 フラックスとして KOH を用いた際の、RE 原料と Ba 原料の違いによる合成相の温度変化。いずれの相も確認された場合は RE123 と RE124 の強度比をグラデーションに示した。

* Marquez らの報告では、RE として Y や Dy を用いたときに、具体的にどのような温度で $RE_2Cu_2O_5$ が生成されたかという記載は無い。

から BaO₂ に変更した際に、生成相が Eu124 の単層になることに関しても、Ba 原料が溶液中でイオン化した時に、溶液中の酸素の化学ポテンシャルに影響を与えたことが原因であると予想される。

これらのことから、KOH のみを用いた溶液であっても Marquez の主張と同様に、イオン半径の大きな RE を用いた場合のみ、低い温度における RE123 の合成が可能であると考えられる。しかしながら、Marquez らの報告においては、さらに 50°C 低い、450°C において合成に成功していることから、NaOH と KOH の共晶溶液が低温合成を可能にしていることが示唆される。

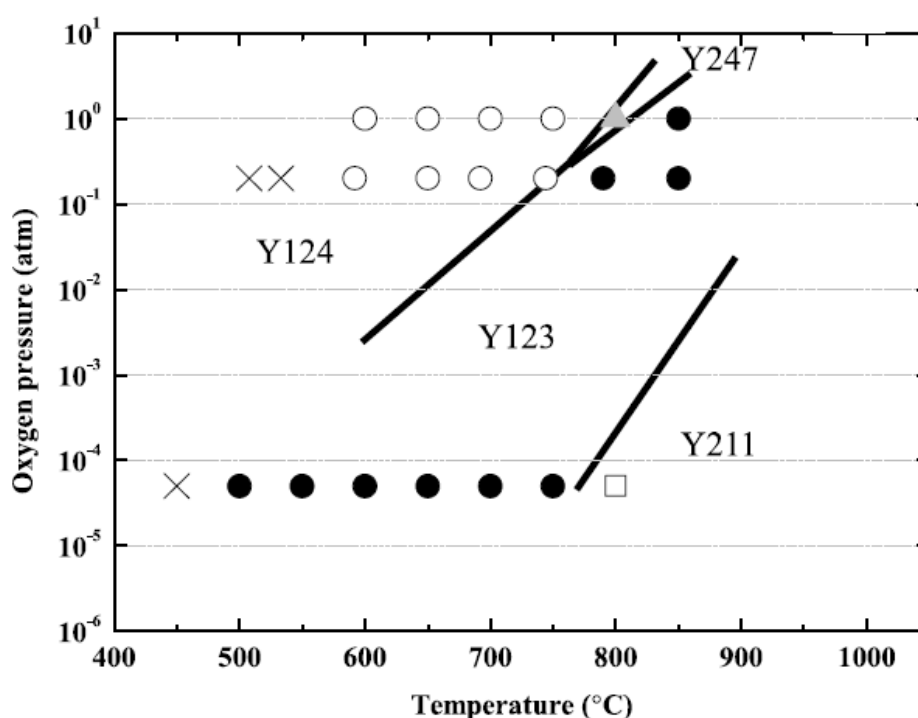


図 3-7 熔融水酸化物法による Y124 組成の $P(O_2)$ - T 相図^[7]。

それぞれ、Y123 相(●)、Y124 相(○)、Y211 相(□)、Y247 相(▲)が合成された温度及び酸素分圧がプロットされている。

3.4. フラックスとして KOH を用いた際の Eu123·Eu124 の成膜下限温度の検討

5.3 で得られた知見を元に、成膜可能な温度の下限を調査することを目的とし、RE として Eu を用い、KOH をフラックスとして、SrTiO₃ 上へ Eu123 あるいは Eu124 の成膜を試みた。

図 3-8 にフラックスとして KOH を用いて、(a)475°C 及び(b)500°C で SrTiO₃ (100)基板上に成長した結晶の光学顕微鏡写真を示す。475°C における成膜では、図中の色の濃い領域に結晶が一部付着しているが、大部分で基板表面が露出している状態であった。このような膜はテスターを当てても導通が取れない状態であり、成膜されたと判断することが出来ない。対して、500°C で成膜された場合には、基板全体を覆うように膜が成長していた。基板表面に見える筋は、SrTiO₃ [001]と同じ方向に向いており、経験的に洗浄時の水によって結晶の粒界が選択的に腐食されたことが原因と分かっている。また、500°C 以上で成膜した場合においては、すべての膜においてテスターで導通が取れる全体を覆う膜が得られた。

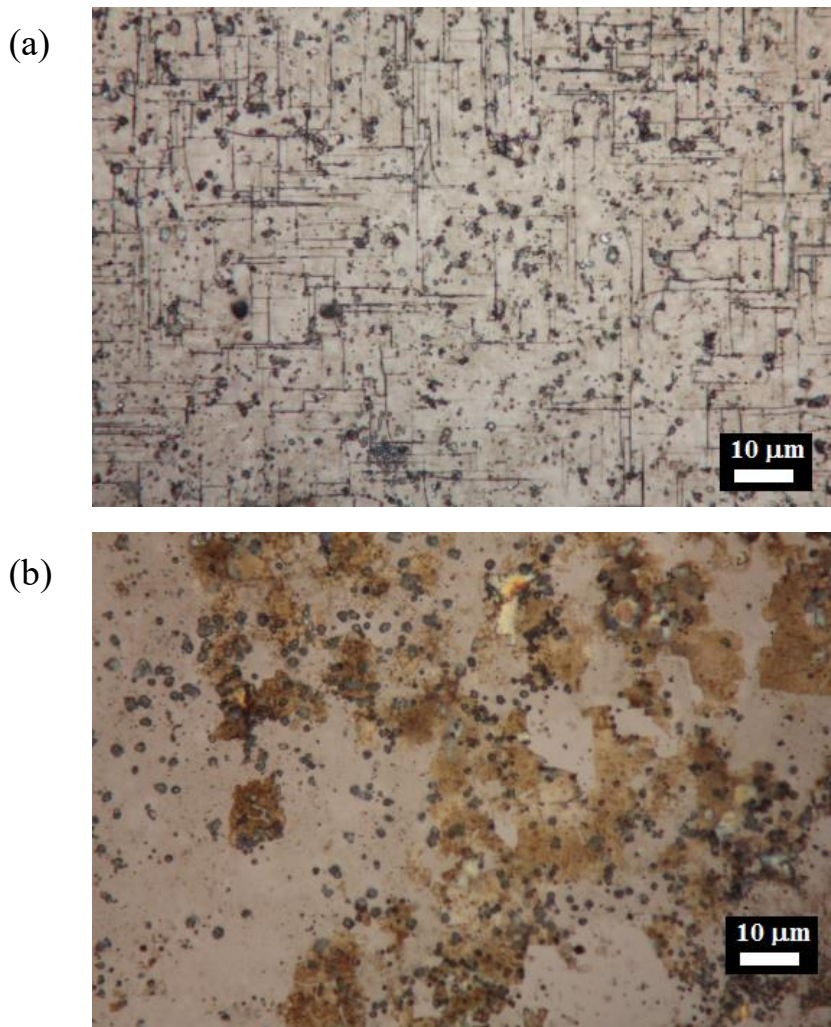


図 3-8 フラックスとして KOH を用いて、(a)475°C 及び (b)500°C で SrTiO₃ (100)基板上に成長した結晶の光学顕微鏡写真。

次に、図 3-9 にフラックスとして KOH を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD

2θ - θ パターンを示す。500°C から 550°C の合成では、Eu123 相が単相で確認できるのに対して、575°C, 600°C では、Eu124 相が単相で確認できた。また、確認された回折はすべて Eu123 あるいは Eu124 の(00 l)由来のものであったため、得られた膜が c 軸配向膜であることが判明した。また、SrTiO₃ (100)と同じ向きに成長していることから、エピタキシャル成長である可能性が示唆される。

このようなことから、KOHのみをフラックスとして用いた場合の成膜の下限温度は、5.3の粉末の合成の下限温度と同様に、500°C が下限であることが判明した。また、合成相も粉末と類似した傾向で、温度が低くなるにつれて Eu124 の回折が弱くなるが、粉末と比較してこの傾向が顕著であり、550°C 以下では Eu124 相の回折が消失している。これは合成中には基板が底部に沈んでいることから、溶液内部において濃度の勾配が存在するか、あるいは大気に接している液面と、底部では酸素の化学ポテンシャルが異なる可能性がある。

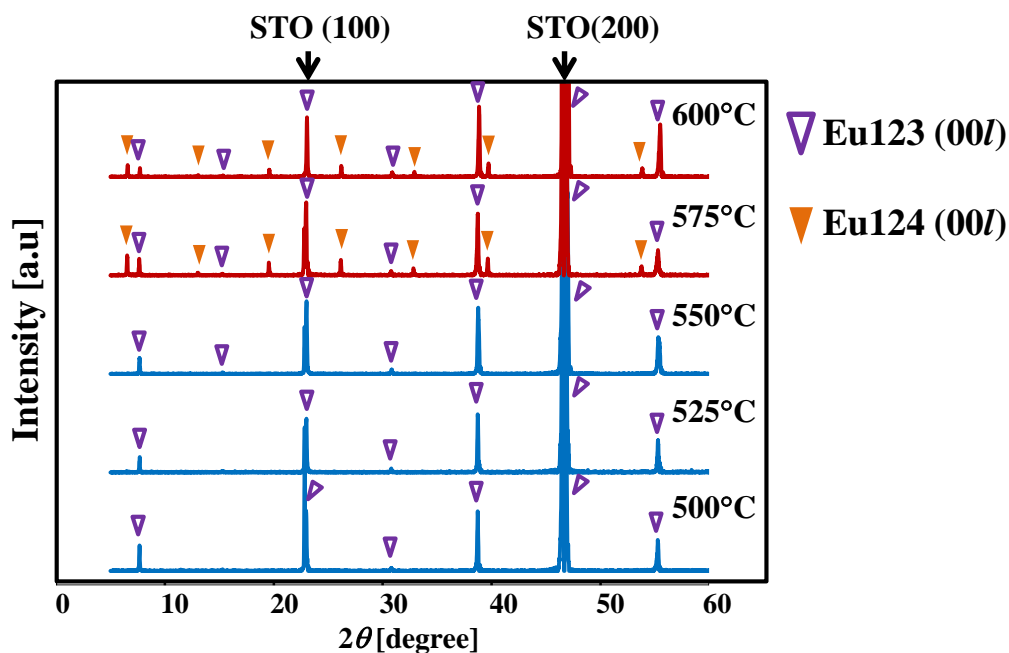


図 3-9 フラックスとして KOH を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD 2θ - θ パターン。

3.5. フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の成膜下限温度の検討並びに得られた膜の結晶性・超伝導特性の評価

5.3、5.4 の結果を踏まえ、KOH から NaOH-KOH の共晶溶液に変更することで、これが成膜温度の低温化に寄与するかどうかを調査することを目的とし、単結晶基板上への成膜を試みた。また、本節においては、得られた膜についての結晶性並びに超伝導特性の評価についても述べる。

3.5.1. フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の成膜下限温度の検討

本項の実験においては、5.3 の結果では生成相の制御が出来なかったことをふまえ、生成相の制御を目的に、Ba 原料として、BaCO₃ だけではなく、BaO₂ 並びに Ba(OH)₂·8H₂O を用いた結果も示す。いずれの原料を用いた場合にも、425°C の合成では、図 3-8 (b) のように、一部に結晶が付着するだけであったが、450°C 以上の合成においては、全ての試料において基板全体を覆い、テスターにて導通が取れる膜が得られた。

図 3-10 にフラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に BaCO₃ を用いて SrTiO₃(100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターンを示す。450–500°C のすべての膜において、Eu123 あるいは Eu124 の(00*l*)からの回折が確認できる。このことから、得られた Eu123 および Eu124 は SrTiO₃ (100)基板に対して *c* 軸が垂直に配向した膜であることが分かる。また、Eu123 と Eu124 の強度比は、低温で合成するほど Eu124 の強度が強くなっていることが確認できる。

図 3-11 に、フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に BaO₂ を用いて SrTiO₃(100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターンを示す。450–500°C のすべての膜にお

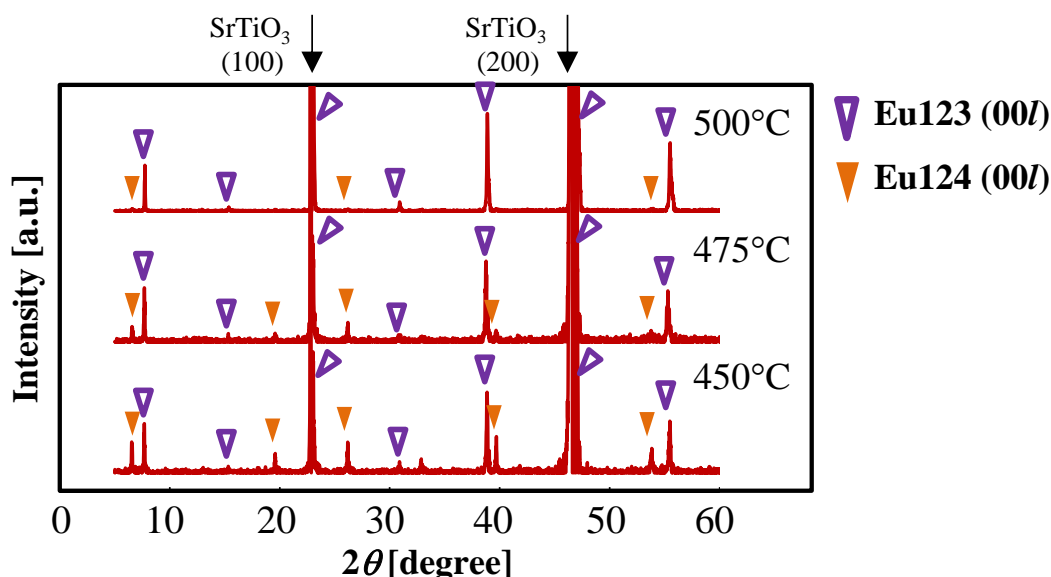


図 3-10 フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に BaCO₃ を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターン。

いて、Eu124の(00*l*)からの回折が確認でき、*c*軸配向した膜であることが確認できる。

図 3-12 に、フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に Ba(OH)₂·8H₂O を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターンを示す。500°C で成膜した際に、わずかに Eu123 の回折が確認できるのを除けば、Eu124 の(00*l*)からの回折が確認でき、*c*軸配向した膜であることが確認できる。

5.3 並びに 5.4 に示したフラックスとして KOH を用いた場合の結果において、低温合成

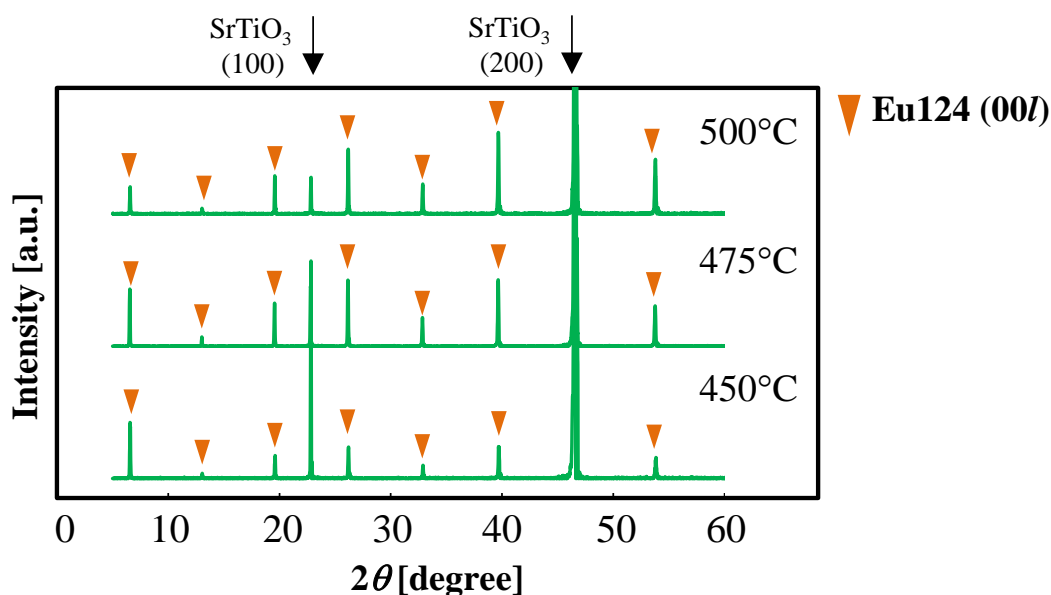


図 3-11 フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に BaO₂を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターン

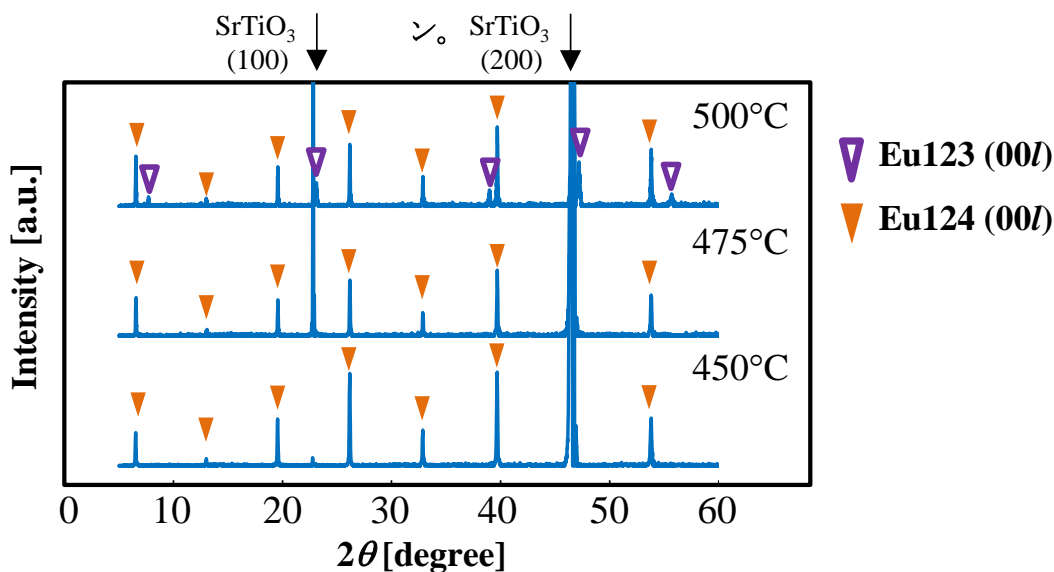


図 3-12 フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料に Ba(OH)₂·8H₂O を用いて SrTiO₃ (100)基板上に成長した膜の XRD 2θ-θパターン。

であるほど Eu124 の強度が Eu123 に対して弱くなっていたのに対して、フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料として BaCO₃ を用いた際は、低温で合成するほど Eu124 の強度が強くなった。フラックスの違いを無視し、上記の結果を温度領域ごとに見れば、450–500°C までは Eu124 の強度が温度上昇につれて下がり、500–550°C では Eu123 が主相として現れ、575–600°C においては温度上昇につれ、Eu124 の強度が強くなっている。つまり、生成相は(低温合成)124→123→124→…(高温合成)と示すような順に並んでいる。このことに関して、フラックスが KOH から NaOH-KOH 共晶溶液に変わったために混在の割合が変化したのか、あるいはフラックスの違いに影響されず、単に温度によって合成相が決まっているのかは定かではない。NaOH-KOH 共晶溶液を用いて、より高い温度において合成・成膜を行う必要があるだろう。

また、Ba 原料として、BaO₂ 並びに Ba(OH)₂·8H₂O を用いた際には、Eu124 が主相として確認できたが、これに関しては、図 3-7 に示す熔融水酸化物法における Y124 系の P-(O₂)-T 相図と矛盾のない結果となった。

成膜温度が低温化した要因の検討

NaOH と KOH の共晶溶液が、より低温における合成・成膜を可能にすることに関しては、Tang らの電気化学合成法による Eu123 の低温合成に関する報告^[67]及び、Ham らの La_{2-x}M_xCuO₄ の NaOH-KOH 溶液からの直接合成に関する報告^[63]に参考となる記述がある。以下にその要約を示す。

NaOH や KOH を基本とした水酸化物溶液と水の相互作用は、Goret と Tremillion による Bronsted 理論^[10,11]によって説明されている。溶液中の水酸化物イオンの解離平衡反応は



のように書き表せる。このことから、溶液中の酸塩基特性は、下記のように定義される。

$$\text{pH} = \text{pH}_2\text{O} = -\log[\text{H}_2\text{O}] \quad (3.2)$$

水のイオン生成と似たような自己解離定数を有し、その平衡定数 K_i は

$$K_i = [\text{H}_2\text{O}][\text{O}^{2-}] \quad (3.3)$$

と記述される。pH₂O が 0 から 1/2pK_i の間で酸性溶液であり、1/2pK_i から pK_i では塩基性溶液となる。この水酸化物溶液における pH₂O の値は、水溶液の pH のような振る舞いを示す。

さらに、Tang らは、KOH のみの溶液は pH₂O が安定しているのに対し、NaOH-KOH 共晶溶液は pH₂O が不安定であると報告している。上記のような背景から、NaOH-KOH 共晶溶液は、水分含有量が高いときに強い酸性であり、高い原料の溶解性と、過飽和度の変化を有しているため、KOH が原料を溶解できない温度領域においても原料を溶解し、結晶成長を

行うことが出来ると推察される。Ham らはこのことを利用し、300°C において $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ を低温合成することに成功している。彼らは、初めに pH_2O の低い状態 (H_2O -rich)、つまり強い酸性状態の NaOH-KOH 共晶溶液中において、原料である La_2O_3 や CuO を溶解させた。続いて、300°C において長時間にわたって溶液を放置することによって、水分が溶液中から除去された。結果として溶液は塩基性に変化していき、原料の溶解度が低下し、過飽和状態になる。彼らの報告では、この過飽和度の変化を結晶成長に利用したとしている。本研究においても、5.3 において KOH のみを用いた場合に 475°C で合成した XRD 2θ - θ パターンから、化合物形成はなく原料がそのまま XRD のピークに現れていることもあり、これは KOH 溶液が低温で Eu_2O_3 を初めとした原料を溶解させない、あるいは溶解したとしても、溶解度が合成中に一定であるために、過飽和状態を作り出せないために、結晶が成長しなかったことを示唆している。このようなことが、KOH 溶液が低温合成に適していない理由の一つとして推察できるだろう。

また、本実験において、700°C の高温において KOH あるいは NaOH-KOH 共晶溶液の水分除去を行ったことは、上記を考慮すれば適切ではなかったと言えるだろう。前処理を行ったにも関わらず合成が出来た理由としては、熱処理が不十分であったか、用いた KOH や NaOH が大気中の水分を吸収したためであると考えられる。

3.5.2. フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて成膜した Eu123 及び Eu124 の膜厚の温度依存性

図 3-13 にフラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料として BaO₂ を使用して 450°C で成膜した膜の断面 SEM 画像を示す。図は、基板と膜をダイヤモンドカッターにて切断し、破断面を SEM によって観察したものである。図は代表例として示したが、いずれの膜も破断面でコントラストが出来ており、SrTiO₃ 基板と Eu123 並びに Eu124 膜の境界を観察することが出来た。破断面上の異なる 5 点を撮影し、画像から求めた値を平均したものを膜厚とした。図 3-14 に NaOH-KOH 共晶溶液を用いて SrTiO₃ (100) 基板上に成膜した膜の膜厚の温度依存性を示す。いずれの原料を用いた場合も、高温で合成するほど膜厚が厚くなる傾向にある。しかし、Ba(OH)₂·8H₂O を用いた場合には、他の原料と比較し、高温においても成膜速度はそれほど向上しない結果となった。

温度が高いほど膜厚が厚くなる傾向については、溶解度並びに化学反応速度、または表面におけるカインティクス向上が結晶成長速度を向上させたためであると考えられる。このような傾向は固相反応法・気相法・液相法問わずに一般的に見られる傾向であると言える。Ba(OH)₂·8H₂O を用いた際に、高温においても成膜速度はそれほど向上しない、あるいは成膜速度が全域において遅い理由については、Ba(OH)₂·8H₂O そのものが溶液となるために、いずれの温度においても Ba が不足した状態における成長であったことが挙げられる。Marquez は NaOH-KOH 共晶溶液を用いた Eu123 の合成において、Eu₂O₃ や CuO に対し、Ba(OH)₂·8H₂O の量を多くすることによって、劇的に不純物相が減少すると報告している。

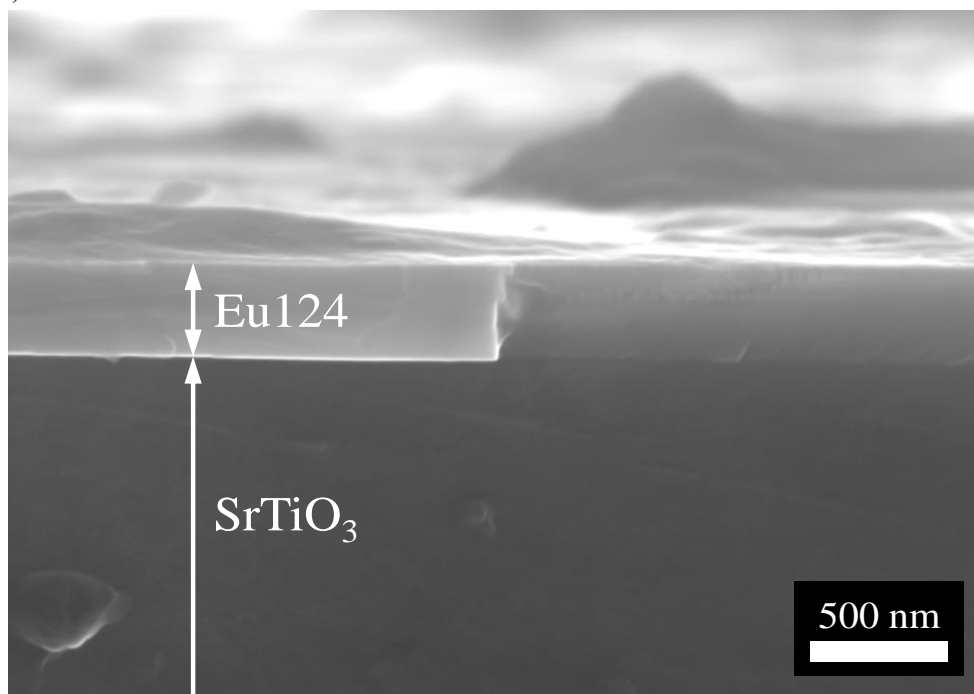


図 3-13 フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用い、Ba 原料として BaO₂ を使用して 450°C で成膜した膜の断面 SEM 画像。

本研究においては、モル比にして Marquez らの 1/100 程度の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ しか用いておらず、より Ba-rich にすることで、成膜速度を改善できると考察できる。

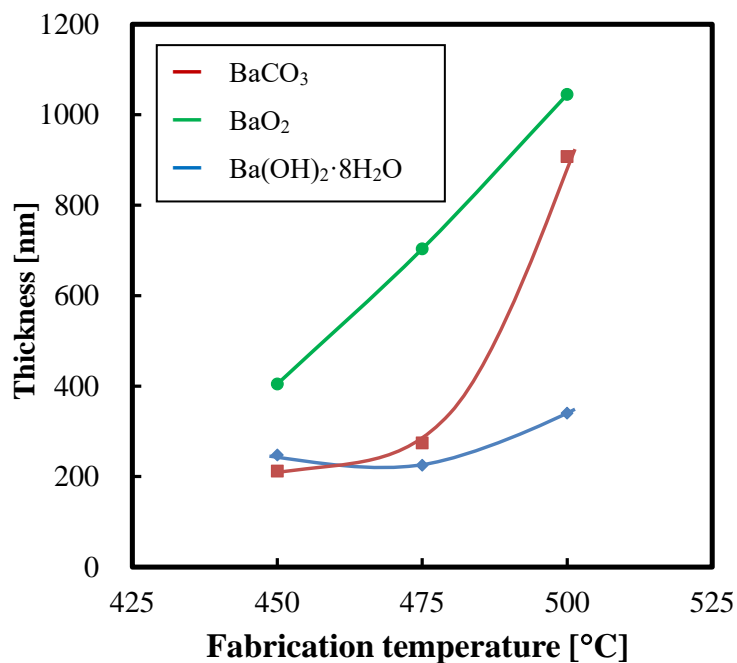


図 3-14 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて SrTiO_3 (100) 基板上に成膜した膜の膜厚の温度依存性。

3.5.3. フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C の低温で成膜した

Eu123・Eu124 膜の結晶配向性の評価

前項においては、KOH-NaOH 共晶溶液を用いることで、Eu123 あるいは Eu124 を 450°C といった低い温度における成膜が可能であることを示した。本項では得られた膜の結晶性に関して議論する。

(i) *c* 軸配向性の評価

図 3-15 に NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の(00*l*)に対する θ スキャン測定による FWHM を示す。いずれの原料を用いた場合も、0.5°以下の高い *c* 軸配向性を示した。また、原料ごとに配向度の違いがあるが、特に BaCO₃ を用いて成膜した Eu123, Eu124 混在膜の FWHM が大きい理由に関しては、Eu123 と Eu124 の *c* 軸方向への単位格子サイズの違いから生じる格子歪みによるものであると考えられる。

(ii) 面内配向性の評価

図 3-16 に NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の ϕ スキャンパターンを示す。(d)は SrTiO (101)に対するもので、代表的例として BaCO₃ を用いた際の基板のものを挙げた。すべての図に関して、各試料の SrTiO₃ (101)のピークトップ角が 0 に来るように ϕ 角に対してオフセット調整を行った。(a) BaCO₃ を用いた Eu123, Eu124 混在膜、(b)BaO₂ 並びに(c) Ba(OH)₂·8H₂O の Eu124 の(104)からの回折は、全て SrTiO₃ と同じ位置に、90°間隔で現れていることから、SrTiO₃ 基板に対して Cube on Cube (図 3-17)で成長していることが分かる。

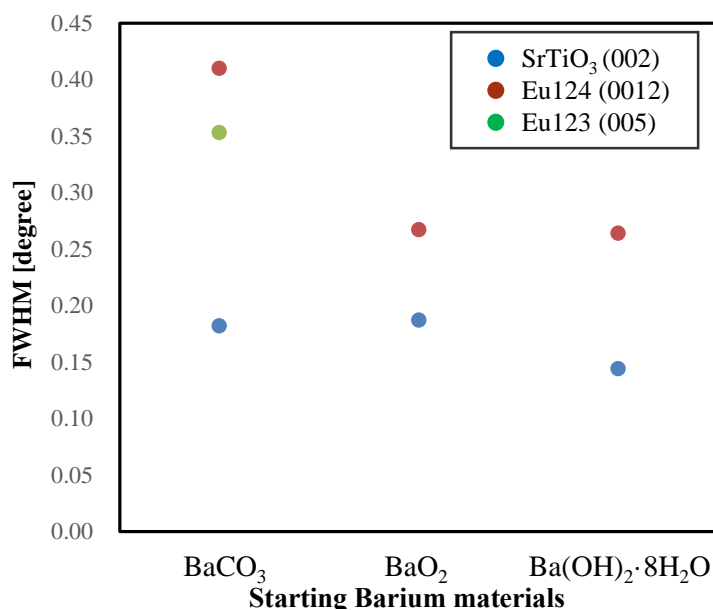


図 3-15 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の(00*l*)に対する θ スキャン測定による FWHM。

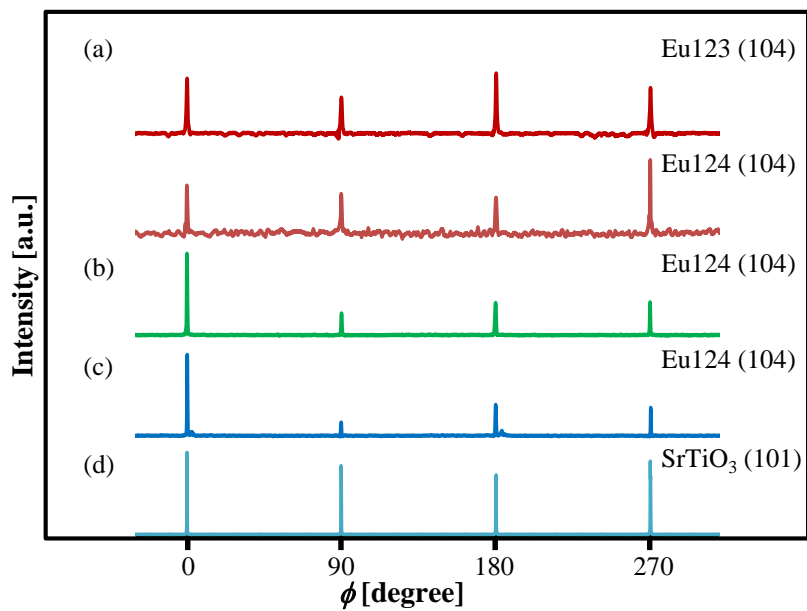


図 3-16 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の ϕ スキャンパターン。(a) BaCO₃ を用いた Eu123, Eu124 混在膜、(b) BaO₂ 並びに (c) Ba(OH)₂·8H₂O の Eu124 膜並びに (d) SrTiO₃

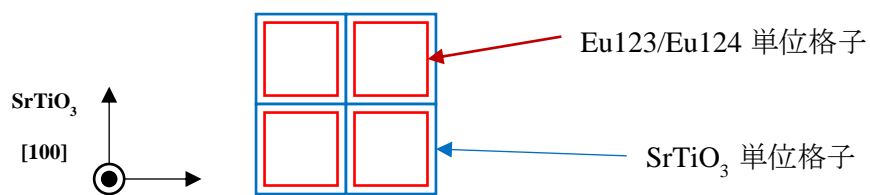


図 3-17 Cube on Cube 成長の模式図。

図 3-18 に NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の(*h0l*)の ϕ スキャン測定による FWHM を示す。いずれの原料を用いた場合も、SrTiO₃ 上に成長した結晶が 1° 以下の高い面内配向性を示すことが確認できる。また、Eu124(104)と SrTiO₃(101)の変化から、SrTiO₃の結晶性が Eu124 の面内配向性に影響を与えていることが分かる。BaCO₃の Eu123 の(104)の面内配向性が Eu124 に比べて悪い理由に関しては、それぞれ、測定時の煽り角 χ が異なるため、スリット幅などを含めた測定上の問題によるものであると考えられる。

NaOH-KOH 共晶溶液を用い 450°C といった低い温度において成膜された Eu123 及び Eu124 は、SrTiO₃ の上に Cube on Cube でエピタキシャル成長しており、高い *c* 軸配向性と面内配向性を有していることが明らかとなった。RE123 及び RE124 は、1.5.1 で述べたように、応用上は二軸配向した結晶が得られることが望ましい。MOD 法や PLD 法を初めとした現在主流の手法は、二軸配向膜を得るための条件が狭い場合があるのに対し、本研究では条件検討を行わずとも容易に二軸配向膜を得られたことから、この手法が二軸配向した超伝導膜を得るのに適した手法であることが示された。

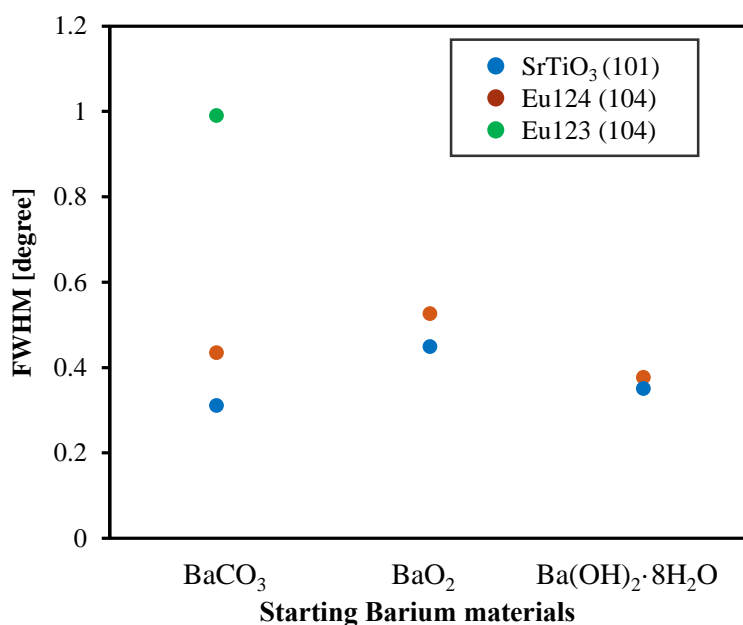


図 3-18 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜と SrTiO₃ の(*h0l*)の ϕ スキャン測定による FWHM。

3.5.4. フラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を用いて成膜した Eu123・Eu124 膜の超伝導特性の評価

図 3-19 に NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜の電気抵抗値の温度依存性を示す。いずれの膜も 70 K 付近で電気抵抗の減少が見られる。BaO₂ あるいは Ba(OH)₂·8H₂O を用いた膜はゼロ抵抗が確認できたのに対して、BaCO₃ を用いた膜はゼロ抵抗を確認できなかった。なお、BaCO₃ を用いた膜は、XRD 測定から、Eu123 に対する Eu124 の比率は低い膜であった。RE124 は一般的に酸素量の変化が少なく T_c は一定であり、RE と Ba の置換の報告が無いことから、RE123 よりも安定した T_c を示すと考えられる。また、BaCO₃ を用いた膜の c 軸長 (= 11.58 Å, Eu123(005)) から、Eu123 の c 軸長と Eu/Ba 置換量及び T_c の関係^[2]を用いて求めた Eu と Ba の比率は 1.4:1.6 であり、この置換比において予測される T_c は 15 K 程度であった。これらのことから、BaCO₃ を用いた膜における 70 K 前後の電気抵抗率の減少は Eu124 によるものと考えられるが、Eu124 だけで接続される電流経路が存在せず、常伝導の Eu123 を経由したことにより、ゼロ抵抗にならなかったと予測される。

図 3-20 は BaO₂ あるいは Ba(OH)₂·8H₂O を用いて成長した Eu124 膜の電気抵抗値の温度依存性の転移近傍の拡大図である。BaO₂ を用いた膜と、Ba(OH)₂·8H₂O を用いた膜の T_c^{onset} はそれぞれ、72.6 K と 75.4 K であり、T_c^{zero} は 71.6 K と 68.0 K であった。Morris らが報告した Eu124 の磁化率測定による T_c は 68.9 K^[44] であり、Adachi らが報告した電気抵抗率測定による T_c の値は T_c^{onset} が 69 K、T_c^{zero} が 63 K であった^[13]。これらのことから、熔融水酸化物法に

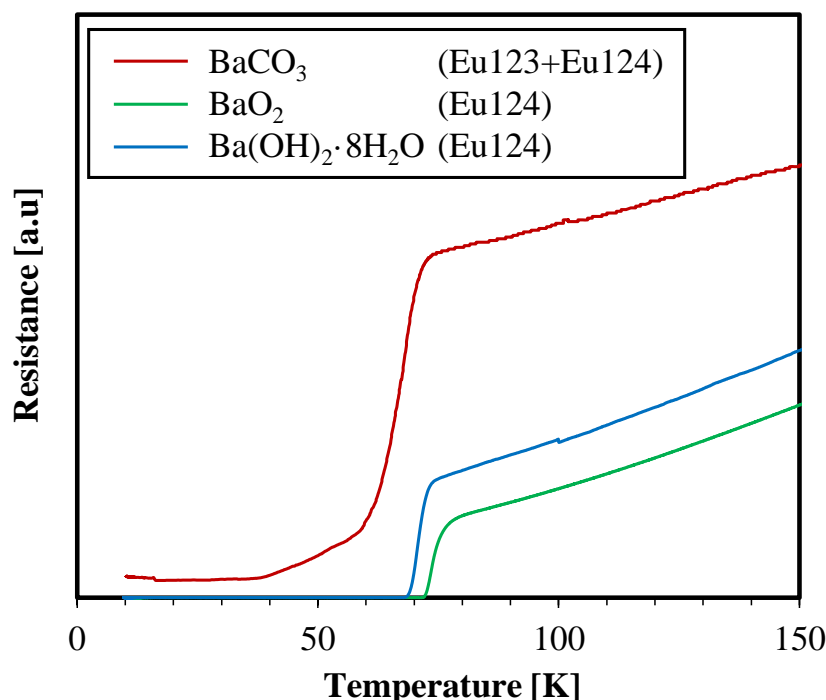


図 3-19 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜の電気抵抗値の温度依存性。

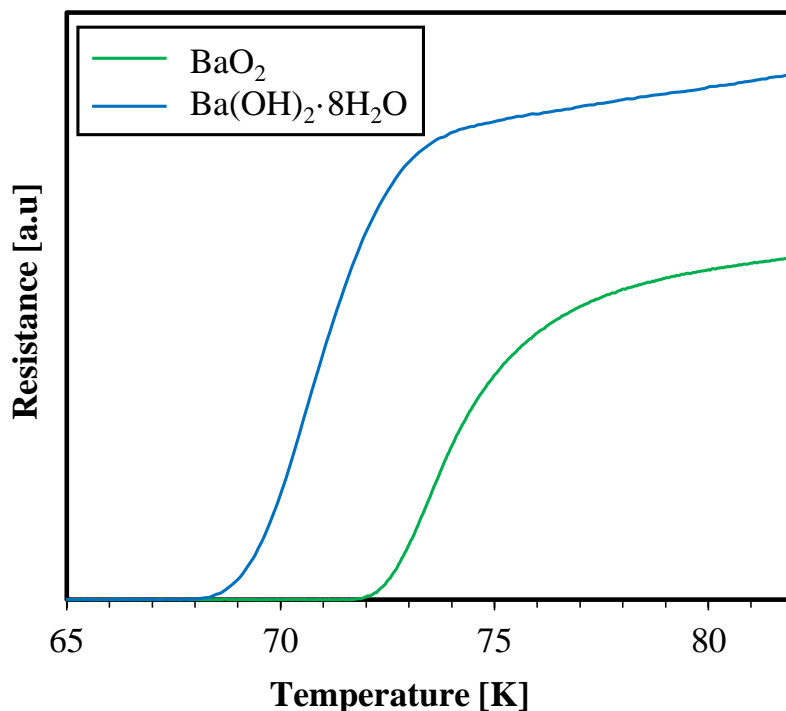


図 3-20 NaOH-KOH 共晶溶液を用いて 450°C で成膜した膜の電気抵抗値の温度依存性の Eu124 による転移近傍の拡大。

において作成した Eu124 は他の手法と比較し遜色ないか、あるいは上回る特性を有することが示された。また、BaO₂を用いた膜と、Ba(OH)₂·8H₂Oを用いた膜で T_c が異なる理由に関しては、それぞれの c 軸長が 27.25 Å と 27.22 Å であったことから、元素の置換による違いであると考えられる。RE123 においては、酸素量が多い場合には c 軸長が収縮し、ホール濃度が増加することで T_c が最適値となる。本研究の Eu124 においては、 c 軸長が短いほうが低い T_c を示したことや、RE124 の酸素量が安定であるという報告^[14]から、酸素量による T_c の違いであるとは結論付けられない。Eu124 における RE と Ba の置換に関しては報告が無いが、RE123 において RE/Ba 置換によって c 軸長が短くなり T_c が低下すると言った傾向と、本研究における T_c と c 軸長の傾向が一致していることから、RE/Ba 置換による T_c の低下が推察される。Ba サイト、Eu サイトの格子欠陥など、他にも T_c 低下の要因が考えられるが、要因の特定にはさらなる評価が必要であると考えられる。

3.6. 結言

熔融水酸化物が高温において高い腐食性を有するため、熔融水酸化物法で RE123 あるいは RE124 を成膜するにあたっては腐食を避けるためにより低温において成膜を行う必要がある。そこで、RE123・RE124 の低温成膜を目的とし、熔融水酸化物による低温成膜の条件の検討のため

1. フラックスとして KOH を用いた際の、 $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 相の生成の有無による RE123・RE124 相の生成阻害の検討。
2. フラックスとして KOH 及び NaOH-KOH 共晶溶液を用いた際の、RE123・RE124 の成膜下限温度の検討。

の2つに関して研究を行い、以下の知見を得た。

1.に関して

- (i) KOH フラックスを用いた際は、 550°C 以下の低温溶液中においては Y123 あるいは Y124 の低温合成を行うことが出来なかった。発生した異相は YCuO_2 であった。
- (ii) KOH フラックスと Eu を用いて合成した場合には、Y よりも低い温度における合成に成功し、相形成の下限温度は 500°C であった。用いる Ba 原料によって生成相が変化し、 BaCO_3 を用いた場合は Eu123 と Eu124 の二相が確認できたのに対し、 BaO_2 を用いた際には Eu124 が単相で得られた。

2.に関して

- (i) KOH のみの溶液を用いた際の、Eu123 あるいは Eu124 の成膜下限温度は 500°C であった。これは 1.で得た粉末合成の結果と同様であった。しかし、得られた相はより低温で合成するほど Eu123 の回折が Eu124 に対して強くなり、 550°C 以下の合成においては Eu124 に由来する回折が消失した。
- (ii) NaOH-KOH 共晶溶液をフラックスとして用いることで、KOH を用いた場合よりも 50°C 低い、 450°C において Eu123 あるいは Eu124 の成膜に成功した。
- (iii) 使用する Ba 原料によって生成される相が変化し、 BaCO_3 を用いた場合は Eu123・Eu124 の 2 相混在膜が、 BaO_2 、 $\text{Ba(OH)}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合には、Eu124 膜が得られることが明らかとなった。
- (iv) 膜厚の温度依存性から、成膜温度が高いほど、得られる膜の膜厚が厚くなる傾向が示された。これは高温であるほど溶解度が高いことや、物質の移動が促進されるためであると考察される。また、 $\text{Ba(OH)}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合は、Ba そのものが溶

液になるために、Ba が不足した状態になると考察され、このために成膜速度が遅いと考察される。

- (v) いずれの Ba 原料を用いた場合においても、450°C で SrTiO₃ (100)上に成長した Eu123 あるいは Eu124 は、Cube on Cube でエピタキシャル成長しており、良好な c 軸配向性並びに面内配向性を示すことが明らかとなった。
- (vi) NaOH-KOH 共晶溶液を用いて得られた膜の電気抵抗値の温度依存性から、450°C の低温成膜によって得られた Eu124 膜は、これまでの報告よりも高い温度においてゼロ抵抗を示し、低温において成長する Eu124 が良好な超伝導特性を示すことが明らかとなった。これに対して、Eu123 が主相として確認された膜はゼロ抵抗を示さず、その要因は c 軸長から、Eu と Ba の置換によるものと推察される。
- (vii) 450°C で得られた Eu124 膜は、BaO₂ と Ba(OH)₂·8H₂O を用いた場合で T_c が異なり、これらの膜の c 軸長が異なることから、Eu124 においても、Eu と Ba の置換が生じる可能性があることを示した。

これまでの LPE 法においては、900°C 以上の高温環境が必要であり、KOH を用いた熔融水酸化物法においても、成膜の際に 600°C 前後の温度が必要であったが、RE として Eu、またフラックスとして NaOH-KOH 共晶溶液を採用することによって、450°C という低温環境において Eu123 あるいは Eu124 が成膜可能であることを示した。

得られた Eu123 あるいは Eu124 相は液体窒素温度(77 K)以上の転移温度を有さなかった。次章においてはこれらの膜の T_c の改善を報告する。

参考文献

- [1] G. L. Sun, Y. T. Song, C. T. Lin: *Supercond. Sci. Tec.* **21** (2008) 125001.
- [2] S. Funaki, F. Nakayama, Y. Yamada: *Phys. Proc.* **27** (2012) 284–287.
- [3] L. N. Marquez, S. W. Keller, A. M. Stacy: *Chem. Mater.* **5** (1993) 761.
- [4] D. Sandford, L. N. Marquez, and A. M. Stacy: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 422-423.
- [5] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer: *J. Mater. Res.* **12** (1977) 1210-1213.
- [6] Y. T. Song, J. B. Peng, X. Wang, G. L. Sun, C. T. Lin: *J. Crystal Growth* **300** (2007) 263-226.
- [7] Y. Yamada, S. Funaki, F. Nakayama, R. Okunishi, Y. Miyachi: *Phys. Proc.* **58** (2014) 50-53.
- [8] N. Kimizuka, E. Takayama, S. Horiuchi: *J. Solid State Chem.* **42** (1982) 322.
- [9] J. F. Bringley, S. S. Trail, B. A. Scott: *J. Solid State Chem* **86** (1990) 310.
- [10] J. Goret: *Bull. Soc. Chim* **1074** (1974).
- [11] J. Goret, B. Tremillon: *ibid.* 67 (1966).
- [12] Y. Xu, M. J. Kramer, K. W. Dennis, H. Wu, A. O'Connor, R.W. McCallum, S. K. Malik, W. B. Yelon: *Phys. C* **333** (2000) 195-206.
- [13] S. Adachi, H. Adachi, K. Satsune, K. Wasa: *Phys.C* **175** (1991) 523-528.
- [14] J. Karpinski, E. Kardis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher: *Nature* **336** (1988) 660.

第4章 熔融水酸化物法で成膜された Eu124 膜の熱分解 による Eu123 膜の低温形成

4.1. 緒言

REBa₂Cu₃O_{7- δ} (RE123)は超伝導転移温度(T_c)=90 K を示す超伝導体であり、高磁場中において高い臨界電流特性を有することから、高磁場マグネットへの応用が期待される材料である。RE123 は結晶の a - b 面内に超伝導電流が流れるため、高い通電特性を得るためには通電方向に対して垂直に c 軸が配向するように結晶が成長している必要がある。そのため、RE123 の線材応用においては、金属テープ上に配向層を積層し、その上に RE123 を配向させて積層する Coated Conductor (C.C.)方式が採用されている。

RE123 層の積層手法としては、Pulsed Laser Deposition (PLD)法、Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)法、Metal Organic Decomposition (MOD)法が主流である。いずれの手法も成膜時には 800°C 程度の高温環境が必要であり、金属テープ基材から RE123 への不純物元素の拡散を防ぐために、多くのバッファ層を積層する必要がある。しかしながら、バッファ層の成膜手法は主に気相法であり、コスト増加を招いている。そこで、RE123 層の成膜温度を低温化することで不純物元素の拡散を防止すれば、バッファ層を削減できると期待される。

現在報告されている RE123 の低温合成手法の一つとして、熔融水酸化物法が挙げられる。Marquez らは、NaOH や KOH などの熔融水酸化物を用いることで 450–475°C の低温下で、RE123 とその類似構造を有する REBa₂Cu₄O₈ (RE124; $T_c \leq 80$ K)の粉状結晶が得られることを報告した^[1, 2]。彼らは RE が特定の希土類(RE = Gd, Eu, Sm, Nd)においてのみ RE123 及び RE124 が形成されるとした。Sunshine らは 750°C 程度の高温の KOH 溶液を用いることで、Y123 相の形成が可能であることを報告した^[3]。また、Song らは Y124 相が形成可能であることを報告した^[4, 5]。Yamada らは、Y 以外の種々の RE において熔融水酸化物法を用いて RE124 の粉状結晶が形成可能であることを報告した^[6, 7]。さらに、425–650°C という低い温度領域において、SrTiO₃ や NdGaO₃ 単結晶基板上に RE123 または RE124 のエピタキシャル膜を得ることに初めて成功した^[8–10]。

熔融水酸化物法では腐食性の高い KOH や NaOH 等の水酸化物を用いることから、金属基板上への RE123 や RE124 の成膜を目的とした場合には、基板の腐食を防ぐために出来る限り成膜温度が低いことが望ましい。ところが、500°C を下回る低温成膜においては、イオン半径が小さい希土類を用いると、RE₂Cu₂O₅ 相の生成により RE123 や RE124 の生成が阻害される^[1]。このことにより、低温成膜においては Gd のイオン半径以上の大きさの希土類元素の使用が必須である^[9]。熔融水酸化物法で合成された RE123 の T_c を調べると、成膜温度の低下に伴い最大で数十 K 低下する^[9]。この T_c の低下は、RE の Ba サイトへの置換が原因であると報告されている^[1]。一方、熔融水酸化物法で形成された RE124 は、他の手法のもの

同等以上の T_c を示す^[10]。これは、RE124 が結晶構造内に強く結合した二重 CuO 鎖を有していることから、熔融水酸化物法においても酸素量・Cu の平均価数が安定しており組成比の安定した RE/Ba 置換の生じにくい結晶相が成長したためであると考えられる。また、Ca を添加した Y124 は 90 K の T_c を示す^[11]。ところが、イオン半径の大きな希土類の RE124 は T_c が低下することが報告されており^[12]、そのような RE124 相に Ca 添加を施しても高 T_c を示さない^[8]。したがって、熔融水酸化物法で低温形成される RE123 や RE124 を単純に線材に応用するのは困難である。

Wada らは Y124 組成 $P(O_2)$ - T 相図において、Y124 は高温で Y123 へ分解し、さらに酸素分圧の低下に伴って相境界が低温化することを報告した(図 1-18)^[13]。また、分解によって得られた Y123 は $T_c=90$ K を示し、結晶粒内の臨界電流密度は焼結法による値と比較して 10 倍近い値を示すことが明らかとなっている^[14]。そこで私は、RE124 相を RE123 相へ熱分解するプロセスと熔融水酸化物法による RE124 相の形成プロセスを組み合わせることで、500°C 程度の低温プロセスで高い T_c を有する RE123 結晶膜の形成が可能ではないかと考えた。

私は第 3 章で明らかにしたように、450°C 前後の低温で Eu124 単相膜を形成することに成功している。本章では、熔融水酸化物法で形成した Eu124 膜を低酸素分圧中で Eu123 へと相分解させることで、低い成膜プロセス温度において高い T_c を有する超伝導膜を形成することを目的とし研究を行った。Eu124 膜の熱分解の挙動の酸素分圧依存性と、熱分解後の膜の T_c 並びに析出元素の元素分布を報告する。

4.2. 実験方法

4.2.1. 熔融水酸化物法による Eu124 膜の成膜

共晶組成の NaOH-KOH(モル比で NaOH:KOH=51.5:48.5)をアルミナるつぼに入れ 475°C で熔融させた。この中に Eu:Ba:Cu=1:2:4 となるように秤量した Eu_2O_3 、 BaO_2 、CuO の混合粉末と $SrTiO_3(100)$ 単結晶基板を投入し 475°C で 12 時間保持した。水酸化物と混合粉末の重量比は 2:1 とした。熱処理中は管状炉に室温のバブラーを通過させた酸素ガスをフローした。これは大気中の二酸化炭素によるフラックスの変質を避けるためである。熱処理後、室温まで炉冷の後、水とエタノールを用いフラックスの除去と膜の洗浄を行い、Eu124 膜を得た。

4.2.2. Eu124 の熱分解処理並び特性評価

表 4-1 に、Eu124 膜の熱分解処理条件を示す。熔融水酸化物法によって得られた Eu124 膜に対し 550–825°C、 $P(O_2)=2.0 \times 10^{-1}$ – 1.0×10^{-5} atm の酸素分圧下で 12 時間、熱分解処理を施した。熱処理時の酸素分圧は N_2 - O_2 ガスの混合で制御し、ジルコニア式酸素濃度計を用いて測定した。熱分解した膜には、図 4-1 に示した温度プロファイルに従って、酸素ガスフロー中において 450°C で 5 時間保持した後、12 時間かけて 300°C まで冷却という操作により、酸素アニールを施した。得られた膜の結晶相を XRD 2θ - θ 法、 T_c を直流四端子法、膜中の Cu

元素の分布を SEM/EDS にてそれぞれ評価した。

表 4-1 Eu124 膜の熱分解処理条件

使用した膜	Eu124 grown in eutectic NaOH-KOH at 475 °C
基板	SrTiO ₃ (100)
熱処理温度	550–825°C
酸素濃度	$2.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-5}$ atm
保持時間	12 hour
昇温時間	1 hour
冷却方法	炉冷

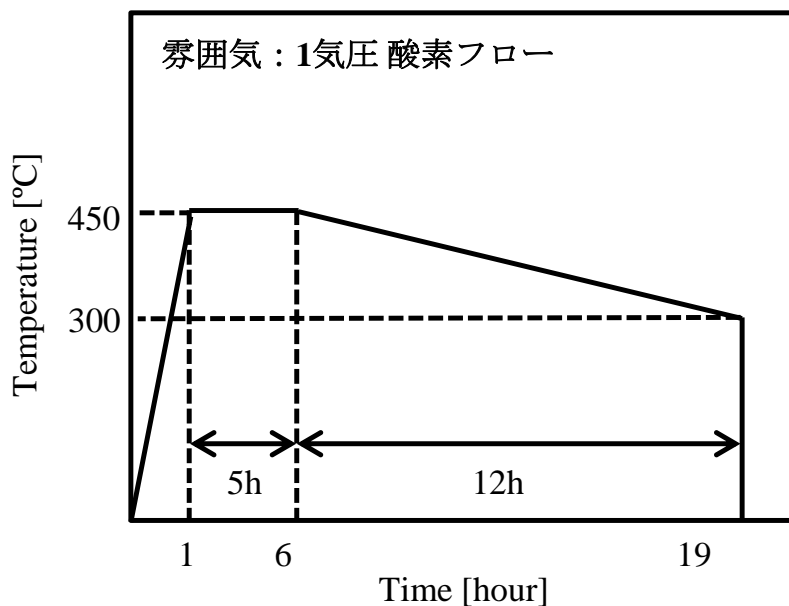


図 4-1 酸素アニール温度プロファイル

4.3. 熱分解で形成された膜の結晶相

図 4-2 に溶融水酸化物法により成長した Eu124 膜の成膜直後の膜 (As-grown 膜)、及び 525–650°C, $P(O_2)=10^{-4}$ atm で熱処理した膜後の XRD 2θ - θ パターンを示す。As-grwon 膜においては SrTiO₃ と Eu124 の(00 l)のピークのみが確認され、 c 軸配向膜であることが分かった。

575°C の熱処理後においては、Eu124 (00 l)のみの回折ピークであり、熱分解は確認されなかった。また、図中には示していないが、550°C の膜についても熱処理前と回折パターンの変化は無く、Eu124 からの回折が確認された。600°C においては Eu₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} (Eu247)相の(00 l)からの回折ピークが確認された。625°C 並びに 650°C において熱処理を施した膜においては、Eu123 の(00 l)からの回折ピークが確認された。このことから、 $P(O_2)=10^{-4}$ atm の雰囲気においては、熱処理温度を上昇させるに従って、Eu124 膜は 600°C 付近で Eu247、Eu123 相へと熱分解できることが明らかとなった。さらに、熱分解処理後においても c 軸配向性が維持されることが明らかとなった。また、これまでの研究で同手法にて得られる RE124 膜は二軸配向しており、これらを熱分解して得られる RE123 が二軸配向することを確認している。

Eu124 が Eu123 あるいは Eu247 に熱分解する場合、Cu が余るため、温度・酸素分圧に応じて CuO あるいは Cu₂O が生じることが予測される。しかし、XRD パターンでそれらの相からの回折は確認できず、Cu 由来の結晶相からの回折が弱いために現れていないか、あるいは特定方向に配向しているために確認できなかったと考えられる。

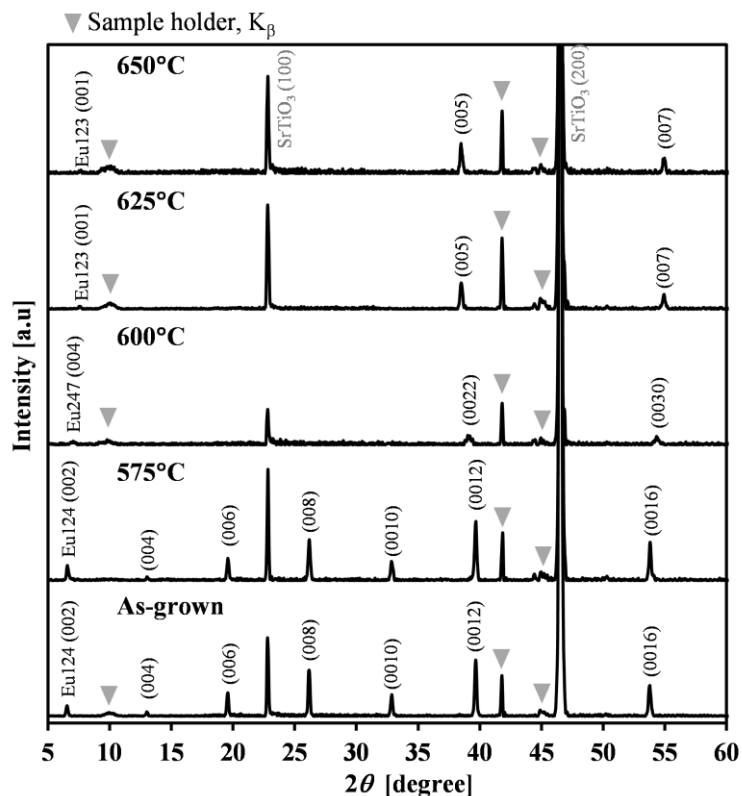


図 4-2 熱処理前と、各温度において熱処理を施した膜の XRD 2θ - θ パターン。▼はサンプルホルダー由来の回折。

4.4. 熱分解によって形成された膜の結晶配向性

図 4-3 に代表例として、625°C で熱処理を施すことによって得た Eu123 (005) と SrTiO₃(002) に対する規格化した θ スキャンパターンを示す。典型的な配向膜の θ スキャンパターンが得られ、熱分解によって得られた Eu123 相は c 軸配向していることが示された。600°C 及び 650°C において熱処理を施した膜も、Eu247 (0024) 並びに Eu123 (005) に対する θ スキャンパターンは同様のピークパターンが得られており、いずれも c 軸配向膜であることが結論付けられる。ただし、今回使用した SrTiO₃ 基板は、図に示される通りピークに分離が見られ、配向性に問題がある基板であった。

図 4-4 に各温度において得られた相の(00 l)と FWHM の関係を示す。ここで、基板は図 4-3 に示した試料と同じものであり、いずれも配向度が悪く SrTiO₃ の θ スキャンパターンに対する FWHM を評価することが困難であったことを補足しておく。そのため超伝導相のみの FWHM を示した。また、As-grown 膜に関しては、ピークが分離していたために、適切な評価を行うことが出来なかった。

熱分解処理を行ったいずれの膜に関しても、FWHM が 1° 以下の高い c 軸配向性を示すことが確認できる。熱処理温度に対する配向度の変化については基板の配向性の問題から定性的に評価することは難しいが、熱分解後は配向性が悪くなる傾向にあることがわかる。熱分解を施した場合、Eu123 が Eu247、Eu123 と熱分解するに際して、Cu 由来の相が不純物として析出することで格子が歪むことが予測される。この議論に関しては、より結晶性の高い単結晶基板を用いて再度検討を行う必要がある。

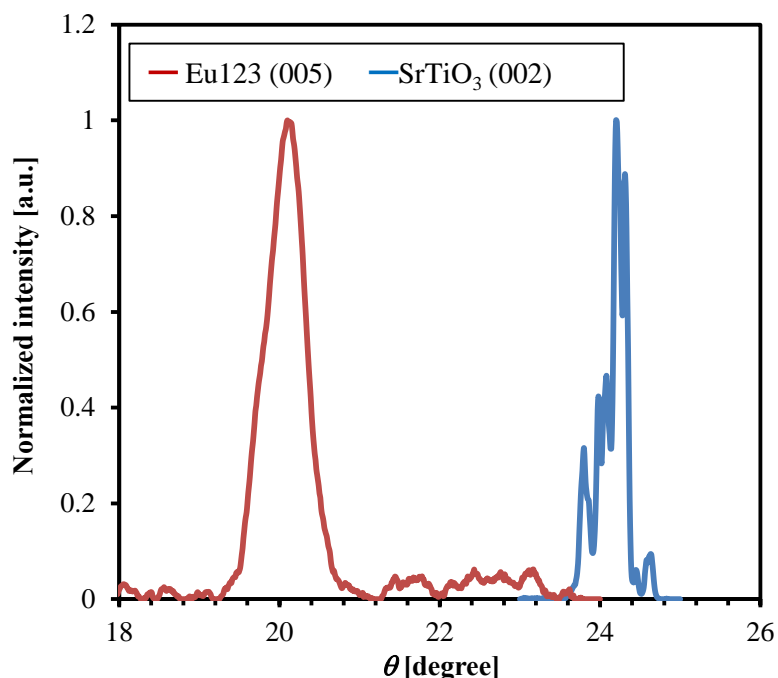


図 4-3 625°C で熱分解処理を行った膜と基板の θ スキャンパターン。それぞれ、Eu123 (005) と SrTiO₃(002) に対するもの。

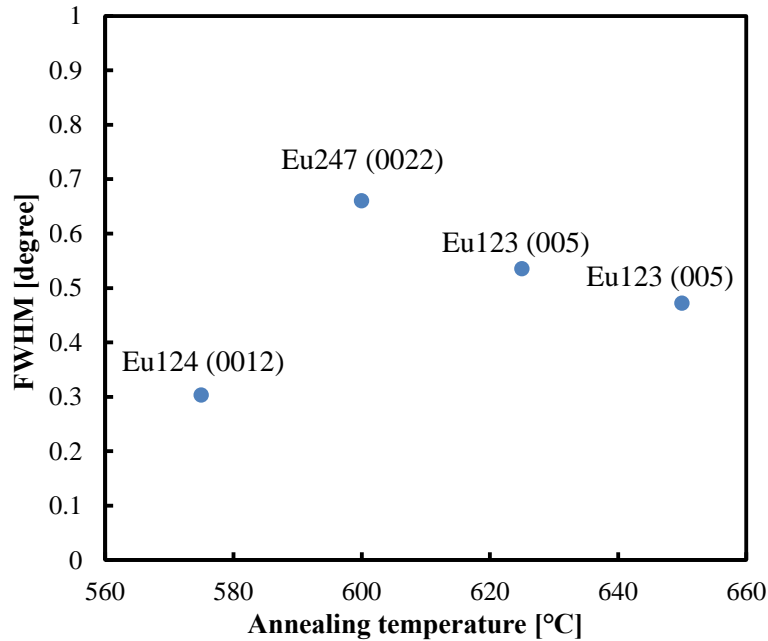


図 4-4 Eu124, Eu247, Eu123 (00*l*)の θ スキャンパターンによる FWHM と熱分解処理温度の関係

4.5. Eu124 膜への熱処理時の酸素分圧-温度条件と得られる結晶相の関係

図 4-5 に、熔融水酸化物法で作製した Eu124 膜に施した熱処理の際の酸素分圧及び温度と、それによって得られた結晶相を示す。 $P(\text{O}_2)=2.0 \times 10^{-1} \text{ atm}$ においては、Eu247、Eu123 への熱分解に 800°C 程度の高温環境が必要であった。熱処理時の雰囲気を変えて低酸素分圧にするのに伴って熱分解に必要な温度は低減され、 $P(\text{O}_2)=10^{-3} \text{ atm}$ においては 650°C、 $P(\text{O}_2)=10^{-4} \text{ atm}$ においては 625°C、 $P(\text{O}_2)=10^{-5} \text{ atm}$ においては 600°C で Eu123 膜が得られた。Wada らが報告した Y124 の熱分解挙動を図中に点線で示したが、その傾向^[13]と同様に、Eu124 においても、酸素分圧の低下に伴って Eu123 への分解温度が低温側に移動しており、さらに酸素分圧を低下させることで、600°C 程度の低温で Eu123 への熱分解が可能であることが明らかとなった。

4.6. 熱分解前後の膜の面内における Cu 元素の分布

図 4-6 に (a) As-grown (Eu124) と (b) 625°C、 $P(\text{O}_2)=10^{-4} \text{ atm}$ 熱処理後 (Eu123) の膜の表面 SEM 像及び EDS による Cu の元素マッピング像を示す。As-grown (Eu124) の膜においては Cu 元素の面内分布は均一であった。一方、625°C、 $P(\text{O}_2)=10^{-4} \text{ atm}$ で熱処理を行った膜は、Cu 元素が数 μm 程度に凝集し、不均一に分布していることが分かった。また、膜表面にサブ μm オーダーの Cu 元素が析出していることも確認された。これは、 $\text{RE124} \rightarrow \text{RE123} + \text{CuO}$ の熱分解に伴って余剰 Cu 元素が膜中あるいは膜表面に析出したことを示している。

このような析出物は、RE123中に適切な大きさに配置することによって有効なピンニングセンタとして機能すると期待できるが、本研究で析出したCu元素の析出サイズは数 μm オーダーと非常に大きく、今後処理条件の工夫により改善する必要があるだろう。

また、As-grown膜の膜厚をSEMで観察したところ、膜の厚みは薄い部分で $0.5\ \mu\text{m}$ 、厚い部分で $2\ \mu\text{m}$ であった。この膜厚の不均一は熱分解後の膜についても同様にみられており、熱分解による膜厚変化はないと考えられる。次に述べる電気抵抗率は、断面SEMで複数点測定した膜厚の平均値から算した。

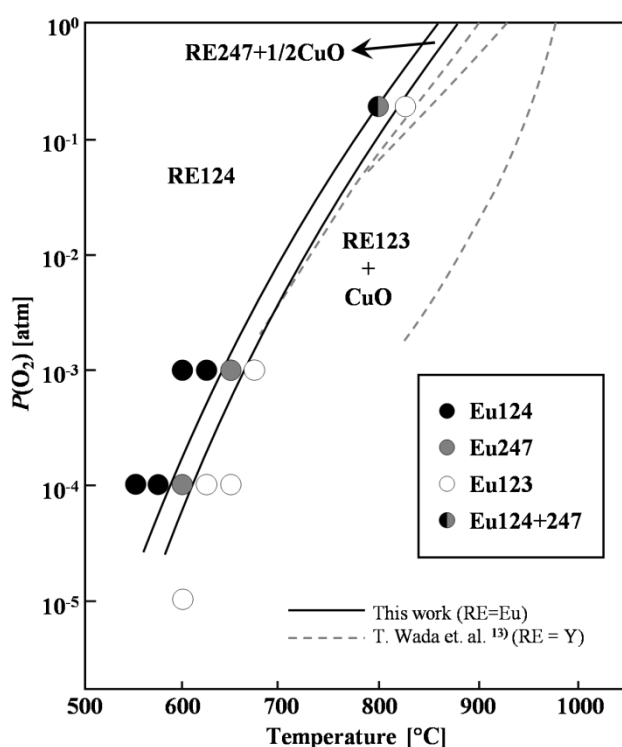
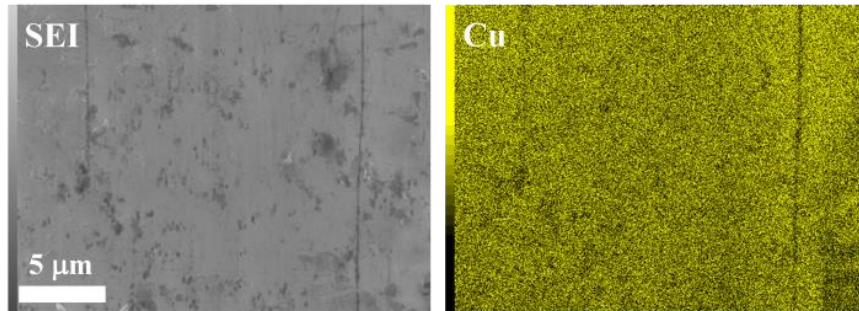


図 4-5 Y124系 $P(\text{O}_2)$ - T 相図^[13]の延長線と、本実験にて得られた相。

(a) As-grown film (Eu124)



(b) After decomposition (Eu123)

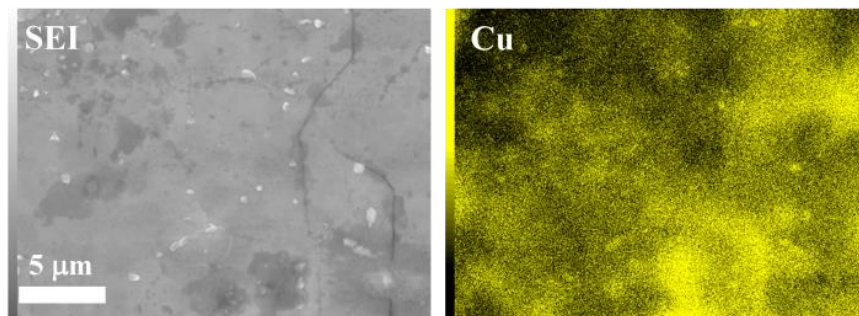


図 4-6 (a)熱分解処理前並びに(b)625 °C, $P(\text{O}_2) = 10^{-4}$ atm で熱処理した膜の SEM/EDS 画像

4.7. 熱分解で得られた膜の電気抵抗率の温度依存性

熱分解処理を施す前の Eu124 (As-grown)並びに、熱処理によって相が変化した Eu247 と Eu123 膜に関して、超伝導転移温度の評価のため、電気抵抗の温度依存性の測定を行った。図 4-7 に熱分解処理前(As-grown:Eu124)と 600°C 処理(Eu247)、625°C 並びに 650°C 処理 (Eu123)の膜の電気抵抗率の温度依存性と、表 4-2 に熱分解処理で得られた膜の転移温度の一覧を示す。As-grown の膜は典型的な Eu124 の T_c である $T_c^{zero}=69.0$ K を示した。次に、600°C で熱処理を施した膜(Eu247)は $T_c^{onset} = 93.9$, $T_c^{zero}=85.0$ K を示した。また、625°C 並びに 650°C で熱処理を施した膜は、いずれも 90 K を超える高い温度で転移が見られた。図 4-8 に熱分解処理で得られた Eu123 の電気抵抗の温度依存性の転移近傍を示す。いずれの温度で熱処理を施した膜も 95 K から電気抵抗率の減少が見られ、93 K で抵抗がゼロになること

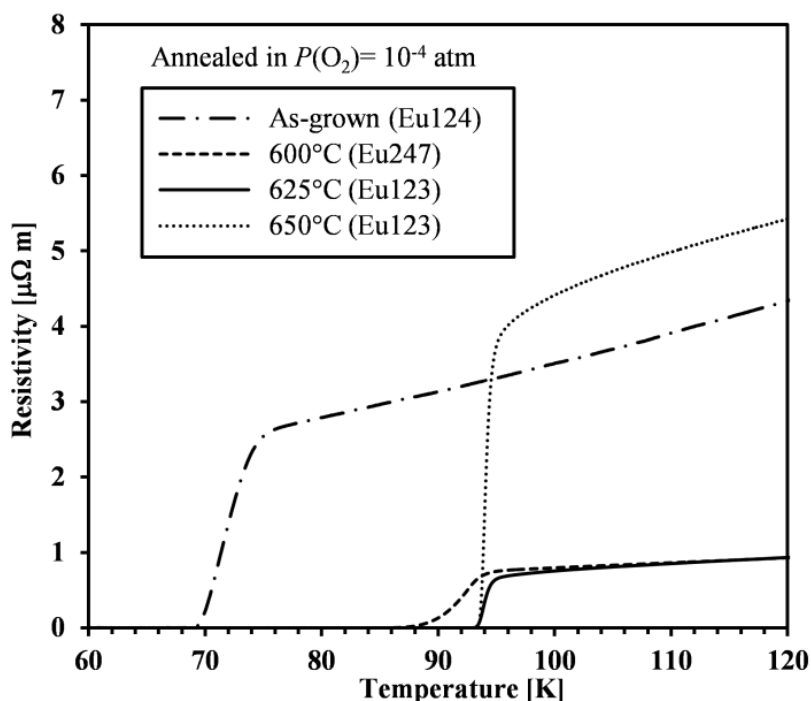


図 4-7 As-grown と熱分解処理によって得られた膜の電気抵抗の温度依存性。

表 4-2 As-grown と熱分解処理によって得られた試料の T_c の一覧。

熱処理温度	超伝導相	T_c^{onset}	T_c^{zero}
As-grown	Eu124	73.9 K	69.0 K
600°C	Eu247	93.9 K	85.0 K
625°C	Eu123	94.6 K	93.0 K
650°C	Eu123	94.6 K	93.3 K

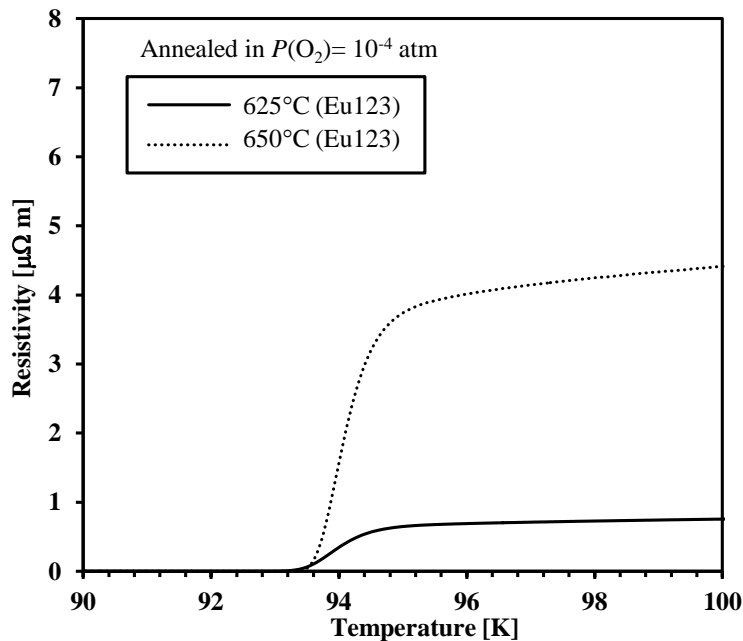


図 4-8 熱分解処理によって得られた Eu123 の電気抵抗率の温度依存性の転移近傍。

が確認できる。625°C で熱処理を施した膜は $T_{c, \text{onset}}=94.6$ K, $T_{c, \text{zero}}=93.0$ K、650°C で熱処理を施した膜は $T_{c, \text{onset}}=94.6$ K, $T_{c, \text{zero}}=93.3$ K であった。

固相反応法で合成された Eu123 は $T_c=93.7$ K を示すことが報告されており^[15]、本研究において Eu124 の熱分解処理によって得られた膜はこれに匹敵する高い T_c を有する Eu123 膜であることが明らかとなった。本研究は、緒言で述べたとおり、熔融水酸化物法で得られる Eu124 の Eu と Ba の置換が少ないと予測されることに着目し、Eu124 から熱分解処理後の Eu123 が Eu と Ba の置換が少ない高い T_c を有すること期待して行われた。本研究で得られた Eu123 の c 軸長はいずれも 11.70 Å であった。Xu らの報告した Eu123 の Eu と Ba の置換量と c 軸長、 T_c の関係^[16]から、これらの膜の Eu と Ba の置換の比率は 5%以下であると考えられ、Eu と Ba の置換量が少ない Eu123 が得られた。Eu124 から Eu123 に熱分解が起こる際の構造的な変化は Cu の排出のみであり、RE サイトや Ba サイトにおいて大きな構造変化が起きず、Eu124 における RE と Ba の置換比率がそのまま引き継がれていることが推察される。

また本実験では、Eu247 相といった、合成報告例の少ない物質についても超伝導特性を調査することができた。RE247 は RE124 と RE123 が交互に積層された構造を有しており、RE123 と RE124 の中間的な性質を有することが予測される。薄膜を除けば Eu247 の合成例や T_c に関する報告は少ないが存在し、Manojlovic らは高圧酸素法を用いて Eu247 の合成に成功し、 $T_c=86$ K を示すことを報告している^[17]。今回得られた Eu247 膜は $T_c = 85$ K と、Manojlovic らの報告に近い値を示す良質な Eu247 膜が得られた。

本研究における熱分解処理による Eu123・Eu247 の相形成は固相内拡散によるものであり、

酸素分圧や温度によって形成される相が決定していることから、再現性が高く RE247 相を形成できることが予想される。このことから、軽希土類元素における RE247 の T_c の RE イオン半径依存性の調査が行えることが予測され、今後の検討課題として RE=Eu 以外の RE247 膜の特性調査が挙げられるだろう。

4.8. 結言

本研究の目的を、高い T_c を有する Eu123 膜を低温プロセスにおいて形成することを目的とし、熔融水酸化物法を用いて低温成膜された Eu124 膜を熱分解することで得られた膜に関して特性評価を行うことによって以下の知見を得た。

- (i) 低温成膜手法である熔融水酸化物法を用いて成膜された Eu124 膜に、熱分解処理を施すことによって、全プロセスを一気圧下として Eu123 膜あるいは Eu247 膜が得られた。熱分解時の酸素分圧を $P(\text{O}_2)=10^{-4}\text{atm}$ 程度にすることで、Eu123 への熱分解温度が 625°C 程度まで低温化した。
- (ii) c 軸配向した Eu124 膜の熱分解後の Eu123 膜は、 c 軸配向を維持していることが明らかとなった。また c 軸配向性はいずれの熱分解後の膜においても FWHM が 1° 以下と、高い値を示した。
- (iii) Cu の元素マッピングより、Eu124→Eu123 熱分解に伴ってサブ μm から数 μm オーダーの Cu 元素が膜内、あるいは膜表面へ析出した。この Cu 元素のサイズを制御することができれば、Cu 元素が有効なピンニングセンタと成り得る可能性がある。
- (iv) 固相反応によって得られる Eu123 の T_c の値が $T_c=93.7\text{K}$ であるのに対し、Eu124 膜に熱分解処理を施し、形成された Eu123 膜はこれに匹敵する高い T_c を示した。 625°C で熱処理を施した膜は $T_c^{\text{onset}}=94.6\text{K}$, $T_c^{\text{zero}}=93.0\text{K}$ 、 650°C で熱処理を施した膜は $T_c^{\text{onset}}=94.6\text{K}$, $T_c^{\text{zero}}=93.3\text{K}$ を示した。
- (v) 本研究で得られた Eu123 膜は、Eu123 の c 軸長と RE/Ba 置換量の関係^[16]から、Eu と Ba の置換比が低い良質な膜が得られたことが明らかとなった。

以上のことにより、第 3 章の成果も合わせれば、成膜温度 475°C 、熱分解処理温度 625°C といった非常に低い温度において、固相反応で得られた値に匹敵する T_c を有する Eu123 膜を得ることに成功した。この一連のプロセスは全て 1 気圧下において行われており、一切真空チャンバーを使用しておらず、用いた基材はガス置換可能な電気炉とるつぼ等の容器のみである。このことから、熔融水酸化物法と熱分解を組み合わせたプロセスが REBCO 系超伝導線材の製造において、高いコストパフォーマンスを提供する可能性を有した手法であると言える。

参考文献

- [1] L.N. Marquez, S.W. Keller and A.M. Stacy: *Chem. Mater.* **5** (1993) 761–764
- [2] D. Sandford, L.N. Marquez and A.M. Stacy: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 422–423
- [3] S.A. Sunshine, T. Siegrist and L.F. Schneemeyer: *J. Mater. Res* **12 (5)** (1997) 1210–1213
- [4] Y.T. Song, et al.: *J. Cryst. Growth.* **300** (2007) 263–266
- [5] G.L. Sun, Y.T. Song and C.T. Lin: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 125001
- [6] Y. Yamada, et al.: *J. Phys. Conf. Ser.* **234** (2010) 012050
- [7] Y. Nagira, et al.: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **35 (1)** (2010) 11–13
- [8] S. Funaki, F. Nakayama and Y. Yamada: *Phys. Procedia* **27** (2012) 284–287
- [9] S. Funaki, et al.: *Phys. Procedia* **65** (2015) 125–128
- [10] Y. Miyachi, S. Funaki and Y. Yamada: *Phys. Procedia* **65** (2015) 129–132
- [11] T. Miyatake, et al.: *Nature* **341** (1989) 41–42
- [12] D. E. Morris et al.: *Phys. Rev. B* **39 (10)** (1989) 7347–7350
- [13] T. Wada, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **57 (1)** (1990) 81–83
- [14] S. Jin et al.: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1287–1289
- [15] J.M. Tarascon, et al.: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226–234
- [16] Y. Xu, M. J. Kramer, K. W. Dennis, H. Wu, A. O'Connor, R.W. McCallum, S. K. Malik, W. B. Yelon: *Physica C* **333** (2000) 195-206
- [17] V. Manojlovic et al.: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1793

第5章 溶融水酸化物法による Y124 のストロンチウム添加効果

5.1. 研究目的・背景

YBa₂Cu₄O₈ (Y124)は $T_c=81$ K を示す銅酸化物超伝導体であり^[1]、化学的安定性が高く酸素量が一定であることから一定の T_c を示す^[1-2]。常圧下においては YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Y123; $T_c=92$ K^[3])と比較して 10 K 程度 T_c が低い、高圧下では T_c が上昇し^[4-6]12 GPa においては $T_c=108$ K を示すことが報告されている^[5]。

また、Y124 の Y サイトの一部を Ca で置換することで、 $T_c=90$ K を示すことが報告されている^[7-10]。この T_c の上昇は、Y124 超伝導体がアンダードープ型の超伝導体であるため、Y⁺³ を Ca⁺² で置換することによってホール濃度が増加するためであると広く知られている。

図 5-1 に、Sr と Ba を置換させた Y124 の T_c と置換量 x の関係^[11-13]を示す。Karpinski らは、力学的圧力によって Y124 の T_c が上昇することに着目し、元素置換によって圧力効果が発現することを期待して (Karpinski らはこれを化学圧力効果と称している)、Ba の一部を Sr で置換 (Sr/Ba 置換) した Y124 の報告を行った^[11]。報告においてはわずかに T_c が上昇することが明らかとなっている。また、Wada らも Sr/Ba 置換を施した Y124 を報告したが、大きな T_c の変化はないとした^[12]。報告においては 1-2 K ではあるが T_c が上昇している。また、Itoh らは Sr/Ba 置換比の増加にしたがって T_c が低下することを報告している^[13]。三者の報告はいずれも高圧酸素中による固相反応法(O₂-HIP 法、高圧酸素法)によって合成されたものである。このような背景から、Sr 添加を施した Y124 の T_c がなぜ変化するのかということ は不明確な点が多い。

Y124 の物性評価にあたっては高圧酸素法を用いて合成された試料に関する報告が多い

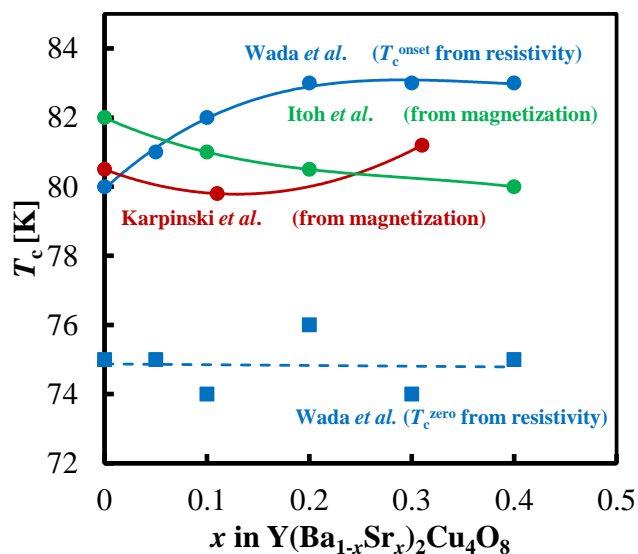


図 5-1 Ba と Sr を置換させた Y124 の置換量と T_c の関係^[11]

^[11-15]。高圧酸素法は例えば 20 MPa 程度の酸素圧力と 1000°C 程度の高圧環境を必要とする^[12]。これは、Y124 が Y123 と比較して高い酸素分圧において安定しているためである^[16-18]。また、1 気圧前後の酸素分圧における合成では、数日程度の長時間の熱処理を必要とする^[19]。また、単結晶の合成についても高圧かつ高温環境が必要であることが報告されている^[11, 20]。高圧酸素法や固相反応法に対して、熔融水酸化物法を用いると、Y124 や Y サイトを RE で置換した RE124 が 475-800°C で合成できることが報告されている^[21-29]。この手法は熔融した KOH や NaOH の中で Y124 の結晶が成長する手法であり、最大で mm オーダーの単結晶が成長することが報告されている^[23]。さらに、同手法を用いて合成される Y124 は他手法と遜色ないか、あるいはそれより高い T_c を示すことが報告されている^[25, 26]。また熔融水酸化物法で Y124 を合成する際に、Ca を添加することで、 $T_c=90$ K を示す Y124 結晶が報告されている^[22, 28, 29]。これらのことから、熔融水酸化物法を用いて Sr 添加した Y124 を形成すれば、高い T_c を示す Y124 結晶が得られる可能性がある。

本章においては、Sr が熔融水酸化物法で合成される Y124 の超伝導特性と結晶特性に与える影響を検討することを目的として研究を行った。その結果、 $T_c=90$ K を示す Sr 添加 Y124 が得られたため、この要因を T_c と c 軸長の観点から考察した。また、予備実験から Sr 添加 Y124 の c 軸長並びに T_c が合成温度に対して変化を見せたため、合成温度と $T_c \cdot c$ 軸長の変化から T_c 変化の要因を検討した。

5.2. 実験方法

表 5-1 に熔融水酸化物法による Sr 添加 Y124 粉末試料の合成条件を示す。また、実験は図 5-2 に示す流れで行った。原料には、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 CuO を用い、組成比が $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$ となるように秤量し、乳鉢にて混合を行った。これまでの報告と比較するため、Ba と Sr の置換を想定し、組成比をこのように定めた。原料の混合粉と、それに対して 100 wt% の KOH をアルミナるつぼに入れ、それらを電気炉にて 600–750°C の温度で 12 時間の熱処理を行った。炉冷した後、フラックスの除去を水とエタノールによって行った。得られた試料の相の同定と格子定数並びに T_c の評価はそれぞれ、XRD 2θ - θ 測定並びに SQUID の磁化測定によって行った。また、高温において合成した試料に関しては、XRD 並びに SQUID の結果から Y123 の混入が確認された試料については、 N_2 中で還元アニールを行うことによって、Y123 の超伝導特性を消失させ、Y124 のみの転移温度を評価した。

表 5-1 熔融水酸化物法による Sr 添加 Y124 粉末試料の合成条件

原料	Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 CuO
初期組成	$Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$
フラックス	KOH (原料粉に対し 100wt%)
合成温度	600–750°C (25°C 間隔)
昇温時間	3 hour
保持時間	12 hour
冷却方法	炉冷

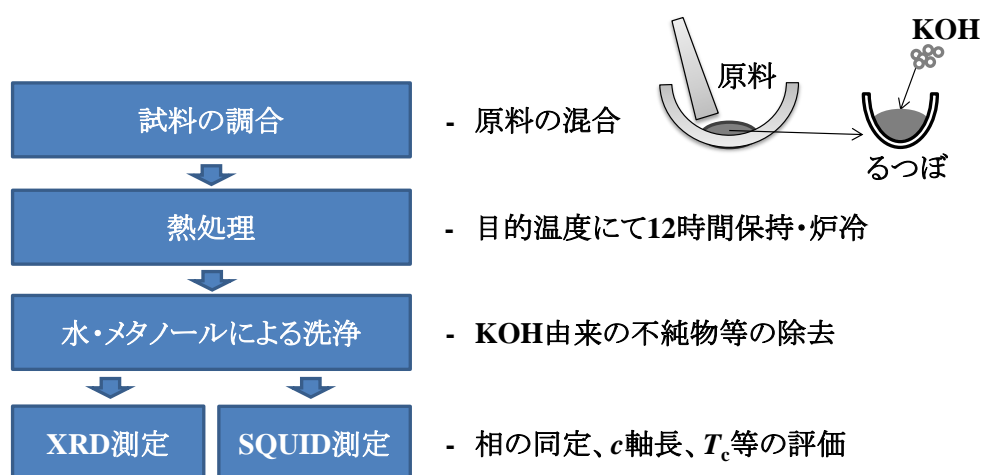


図 5-2 試料作成から評価までの流れ

また、図 5-3 に T_c の評価方法の概略図を示す。磁気モーメントが 10 K の値の 1/2000 になった温度を T_c^{onset} とした。また、急激に磁気モーメントが変化する領域と、 T_c^{onset} が離れている場合、 T_c^{onset} は試料の平均的な T_c を評価する指標としては不当であるため、本研究においては、新たに $T_{c,\text{eff}}$ という指標を導入した。磁気モーメントの温度変化が最大であった点の接線を、0 に外挿し、その切片の温度を $T_{c,\text{eff}}$ とした。

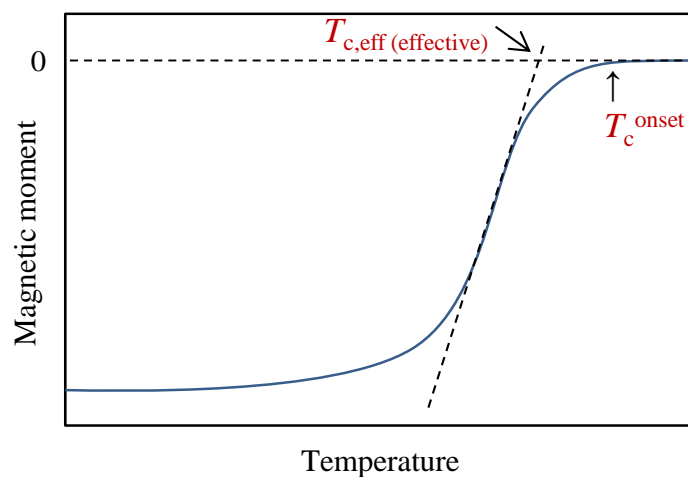


図 5-3 T_c の評価方法の概略図。

5.3. 640°C で合成を行った Y124 の c 軸長並びに T_c の Sr 添加量依存性

始めに、 T_c 及び c 軸長の Sr 添加量依存性を調査することを目的とし、これまでの研究から、熔融水酸化物法を用いて粉末試料を作製した際、容易に単相の Y124 が得られやすく、不純物の量などが少ないと考えられる 640°C において、 $x=0-0.5$ の試料に関して合成及び評価を行った。

5.3.1. 640°C で合成を行った試料の相の同定

図 5-4 に 640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の XRD 2θ - θ パターンを示す。いずれの試料も Y124 に由来する強い回折が確認された。また図中に示したとおり、 Y_2O_3 , CuO , $Y_2Cu_2O_5$ などの不純物ピークに由来する弱い回折ピークが確認された。ただし、Y123 や Y247 のような超伝導性を示す不純物相は確認されなかった。

5.3.2. 640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 の磁気モーメントの温度依存性

図 5-5 に、640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性を示す。いずれの試料も、10 K における超伝導体積分率は 100% 前後の強い反磁

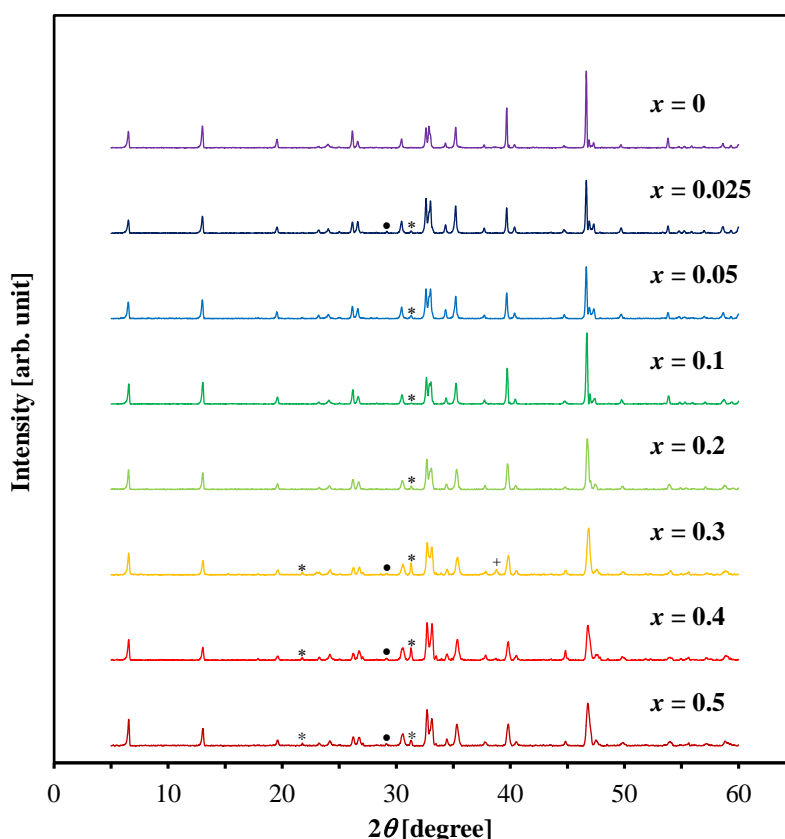
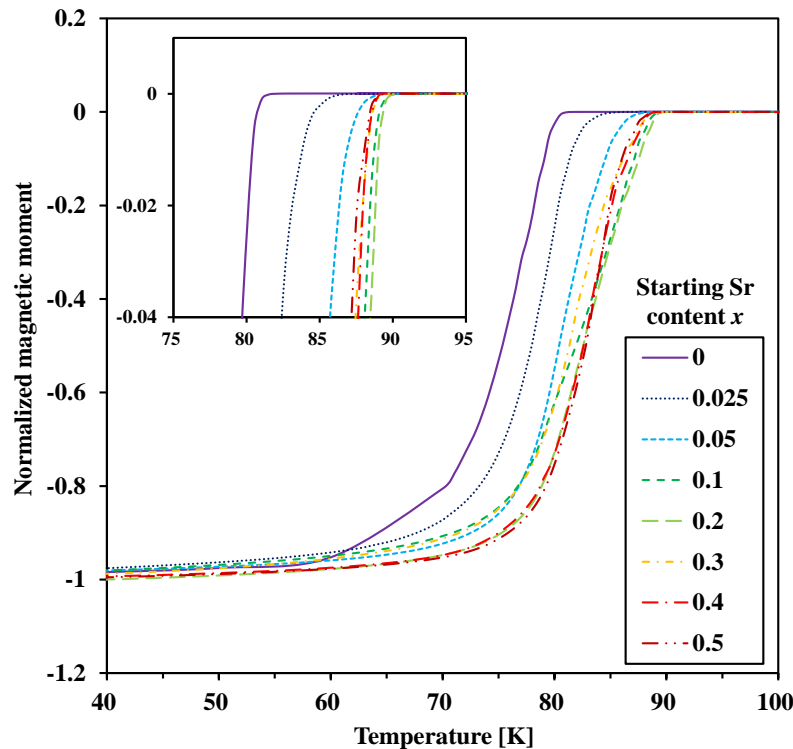


図 5-4 640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の XRD 2θ - θ パターン。シンボルはそれぞれ(•) Y_2O_3 , (*) $Y_2Cu_2O_5$, (+) CuO を示す。



性を示す試料が得られた。 $x=0$ の試料は典型的な Y124 の T_c である 81 K において転移が確認された。
図 5-5 640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の磁気モーメントの温度依存性。

認められた。また添加量の x の増加に従って転移は高温にシフトし、 $x > 0.1$ の試料に関しては、90 K 付近において転移が確認された。XRD パターンからは Y123 や Y247 相は確認されていないことから、熔融水酸化物法においては、Sr の添加によって Y124 の T_c が大きく上昇することが明らかとなった。

5.3.3. 640°C で合成を行った Y124 の T_c と c 軸長の Sr 添加量依存性

図 5-6 に XRD 2θ - θ パターンの Y124 (0012) から求めた c 軸長と Sr 添加量 x の関係を示す。また、図中には先行研究の Sr/Ba 置換 Y124 の T_c 並びに c 軸長のデータも示した。

Sr の添加量の増加に従って T_c は増加し、 $x=0.1-0.2$ において最大で $T_{c, \text{onset}} = 90$ K を示した。この値は他者の報告よりも高く、熔融水酸化物法を用いれば高い T_c を有する Y124 が得られること明らかとなった。 $x=0.3$ 以降においては添加量の増加に従ってゆるやかに低下する傾向が確認された。 c 軸長は $x = 0.05$ 以下の少量の Sr の添加に対しては、わずかに伸張し、 $x > 0.1$ の添加量では、収縮する傾向を見せた。

本研究においては、 $x = 0.05$ 程度では c 軸長が伸張し、 T_c が上昇しているが、それ以上の添加量においては c 軸長が収縮している。格子定数の変化と T_c の変化は必ずしも一致しておらず、Sr の添加によって生じる T_c と c 軸長の変化の要因は 1 つだけではなく、複合的な

ものになっていることを検討するべきであると考えられる。

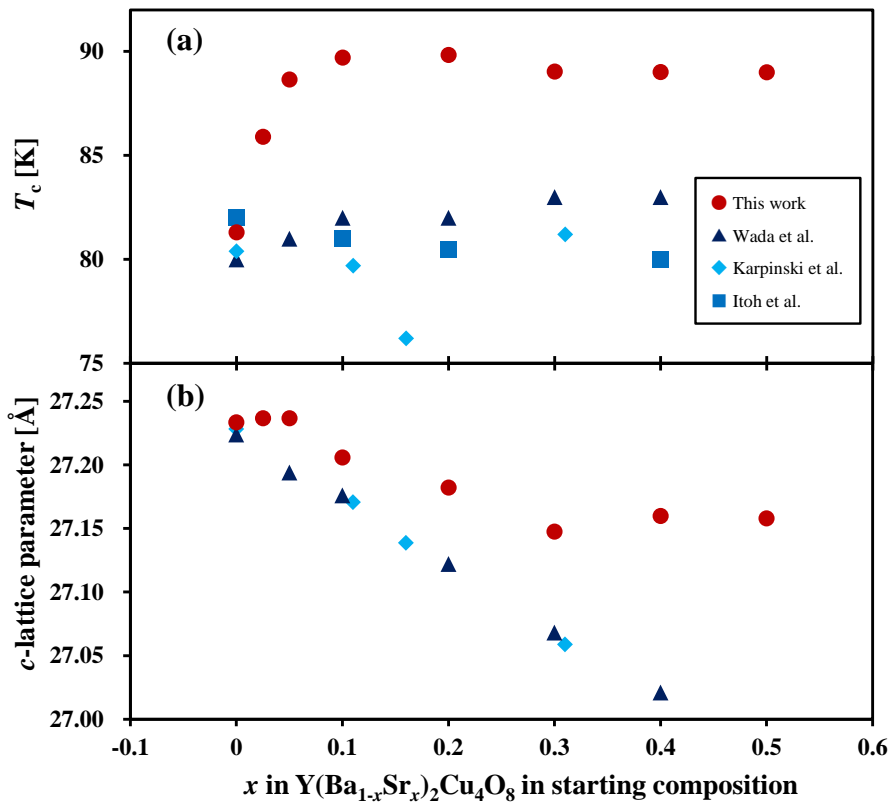


図 5-6 640°C で合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の T_c^{onset} と c 軸長の Sr 添加量依存性。本研究において横軸は仕込み組成としている。Wada、Karpinski、Itoh らの報告において横軸は置換量である。

5.4. Sr 添加 Y124 の c 軸長、 T_c の合成温度依存性

私は Sr 添加 124 の予備実験において、Sr 添加 Y124 の c 軸長並びに T_c が合成温度に対して変化を見せるという知見を得た。これを踏まえ、前節の実験において T_c の変化が急激であった $x = 0-0.1$ において、 c 軸長並びに T_c の合成温度に対する変化を調査することで、 T_c 上昇の要因の検討が可能になると考え、600–750°C で粉末試料を合成し、評価を行った。

5.4.1. 種々の温度で合成された Sr 添加 Y124 の相の同定

図 5-7 に代表的な結果として $x = 0.1$ において種々の温度において合成を行った試料の XRD 2θ - θ パターンを示す。いずれの合成温度においても、Y124 からの回折が強く見られ、Y123 や Y247 などの他の超伝導物質に由来する回折は確認できなかった。熔融水酸化物法においては広い温度領域で Y124 が成長することが報告されており^[22, 23]、本研究においても、600–750°C の広い温度領域において Y124 の成長を確認することが出来た。

ここで、いくつかの試料においては、750°C 前後の高温合成において、わずかに Y123 が確認された試料があったため、還元アニール処理を施した。また、 $x=0$ 、592°C で合成した試料に関してのみ、BaCO₃ を始めとする不純物相が多く見られた。このことから、 $x = 0$ においては、590°C 前後が合成下限温度であることが明らかとなった。

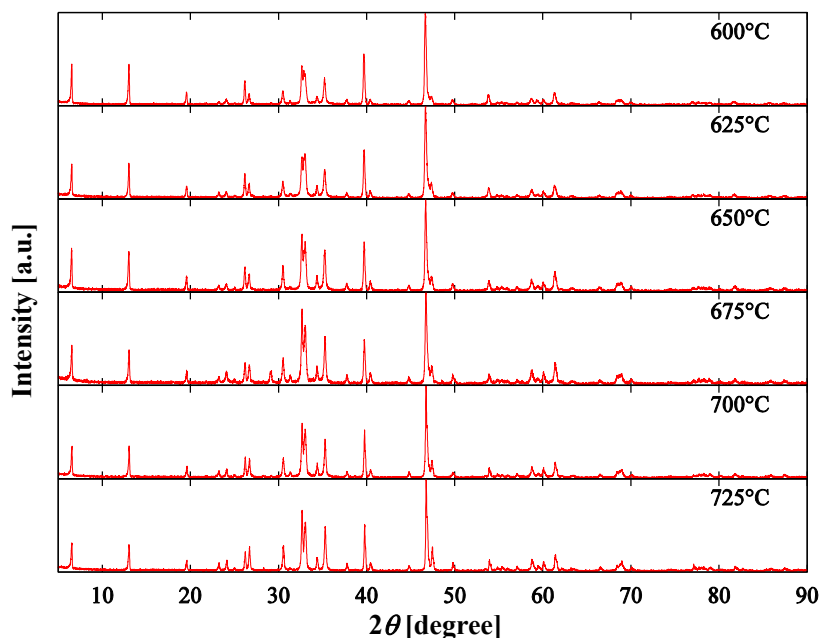


図 5-7 $x = 0.1$ で様々な温度において合成を行った試料の XRD 2θ - θ パターン。

5.4.2. 種々の温度で合成された Sr 添加 Y124 の磁気モーメントの温度依存性

図 5-8–図 5-11 に Sr 添加量 $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ で様々な温度において合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性を示す。

$x = 0$ においては、 610°C 以上で合成した場合、Y124 の典型的な T_c である 80 K における転移が確認できる。とりわけ、 592°C で合成した試料に関しては転移温度が低下しており、この試料に関しては XRD 2θ - θ パターンにおいて、不純物相が非常に多く見られた試料であったため、転移温度の低下は試料の結晶性が悪いなどの理由が考えられる。次に、 $x = 0.025$ – $x = 0.1$ においては、転移温度の上昇が確認された。特に、いずれの x においても合成温度が低いほど高い温度において転移していることが確認できる。また、添加量が増えていくにつれ T_c が上昇する傾向も確認できる。また、Sr の添加量が多く、合成温度が高い試料の場合、転移の開始の温度と、最も転移が鋭くなる温度に差異が生じている。これは、昇温時や降温時に、異なる特性を有する結晶が成長するためであり、格子欠陥を始めとする結晶性の低下によるものではないと予測される。以上のように、Sr を添加した場合は、合成温度によって T_c が大きく変化し、特に、合成温度が下がるにつれて、Sr 添加 Y124 の T_c が大きく上昇することが判明した。

また、 $x = 0.1, 600^{\circ}\text{C}$ で合成した試料は、 $T_c^{\text{onset}} = 90.5 \text{ K}$ を示した。これは、今までに報告された Sr 添加 Y124 の中では最も高い値であった。さらに、Ca ドープを施した Y124 や、Y123 にも匹敵する値であり、Sr 添加 Y124 の応用の可能性を示す結果であると言える。

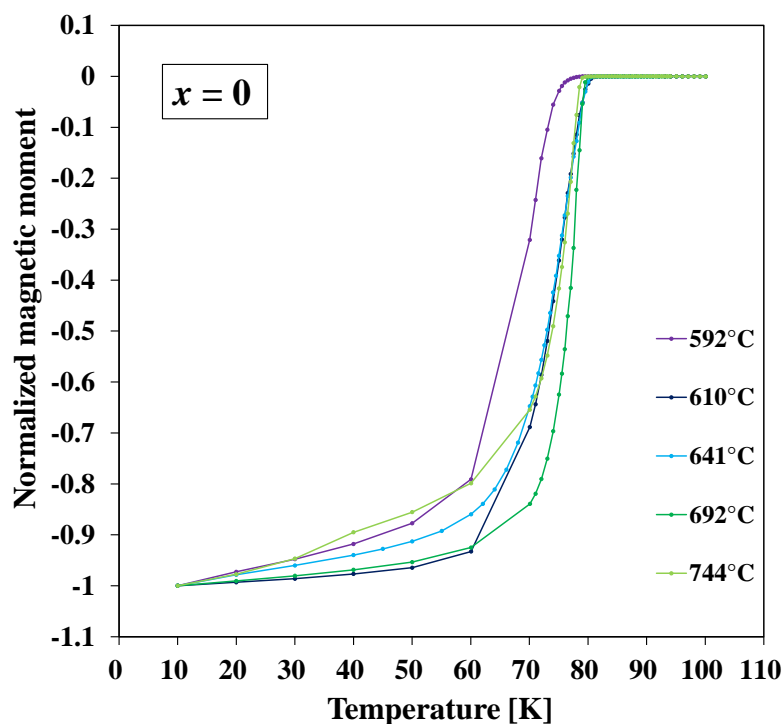


図 5-8 $x = 0$ で様々な温度において合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性。

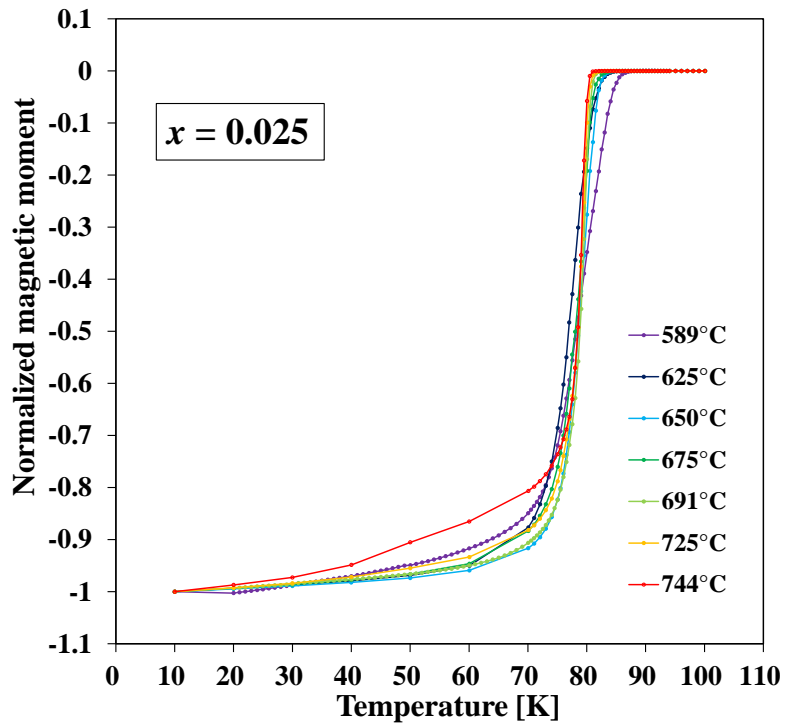


図 5-9 $x = 0.025$ で様々な温度において合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性。

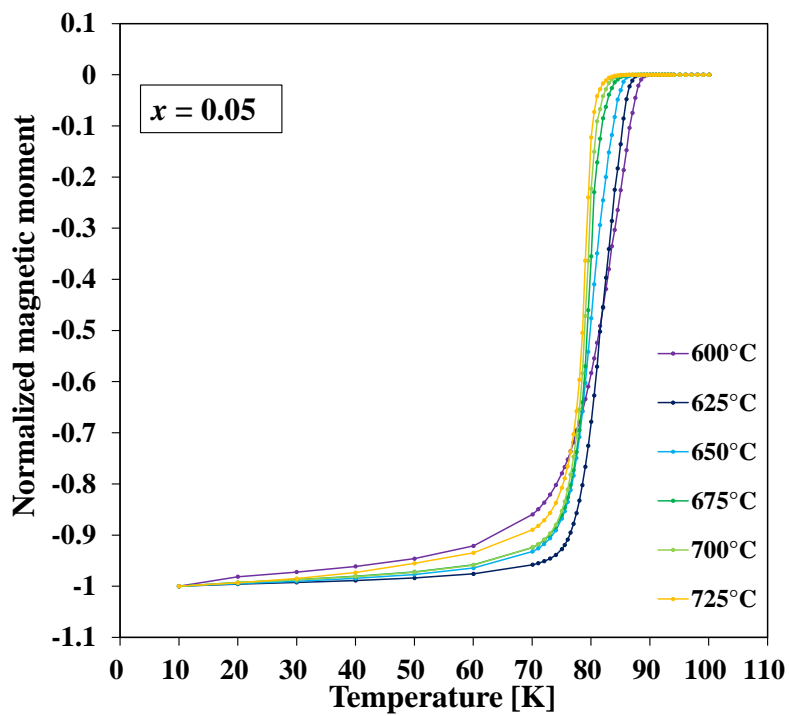


図 5-10 $x = 0.05$ で様々な温度において合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性。

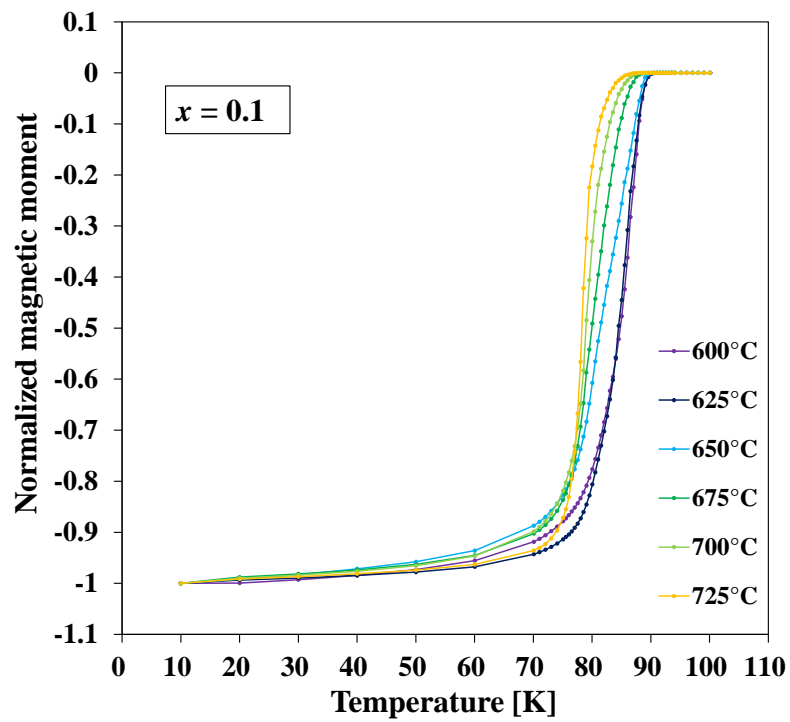


図 5-11 $x = 0.1$ で様々な温度において合成を行った Sr 添加 Y124 粉末試料の規格化した磁気モーメントの温度依存性。

5.4.3. Sr 添加 Y124 の c 軸長、 T_c の合成温度依存性

図 5-12、図 5-13 に Sr 添加量した Y124 の(0012)から求めた c 軸長と T_c の合成温度依存性を示す。本項では c 軸長と対応して比較するため、 T_c として 5.2 で述べた $T_{c,eff}$ を用いた。600°C 前後の低温で作成した試料グループに関しては、Sr 添加量 x の増加に従って T_c が増加する傾向にあるが、そのような試料に関しては c 軸長の収縮が確認できないことが分かる。対して、700°C 前後の高温で作成した試料グループは、Sr 添加量 x の増加に従って T_c が上昇していないのに対し、 c 軸長は収縮していることが分かる。Sr と Ba が置換した際には c 軸長が収縮することが報告^[11, 12]されているので、 T_c の上昇の要因が Ba と Sr の置換によるものではないと予測される。ここで、表 5-2 に Shanonn の報告したそれぞれの元素のイオン半径^[30]を示す。

ここで、RE124 における他の T_c 上昇の報告は、

1. RE³⁺サイトを Ca²⁺で置換することによる T_c の上昇^[7-10]
2. RE としてイオン半径の小さい元素を採用することによる T_c の上昇^[14]
3. 力学的圧力の印加による T_c の上昇^[4-6]

が挙げられる。Sr²⁺が Ba²⁺サイト以外への固溶による T_c の上昇であると考えれば、RE³⁺と Sr²⁺の置換による T_c の上昇を検討するべきであると考えられる。また、RE サイトと Ba サイト以外の元素は、Cu サイト並びに O サイトであり、これらへの固溶の可能性はイオン半径や電気的中性の観点から除外できると考えられる。

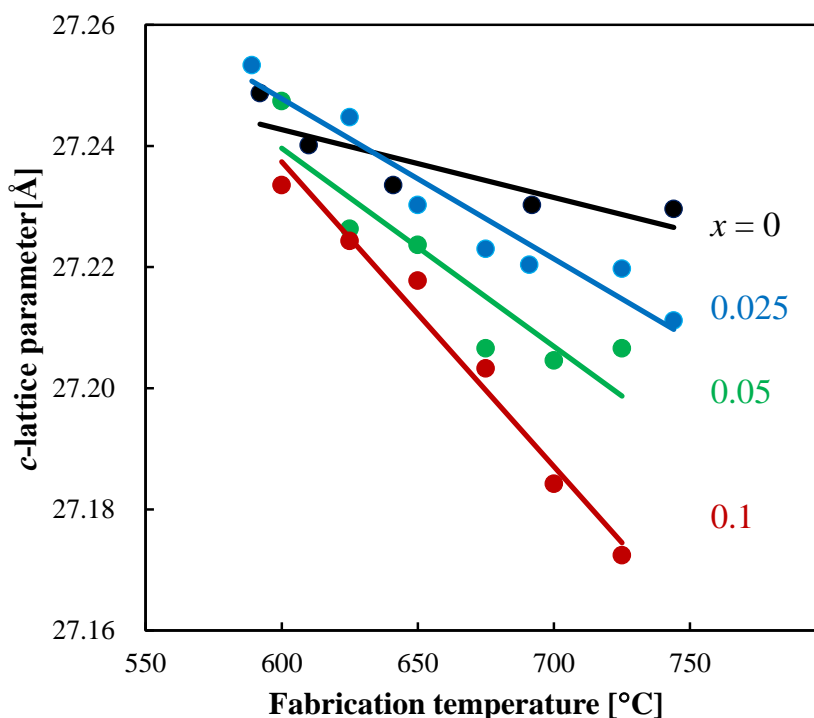


図 5-12 Sr 添加 Y124 粉末試料の c 軸長の合成温度依存性。

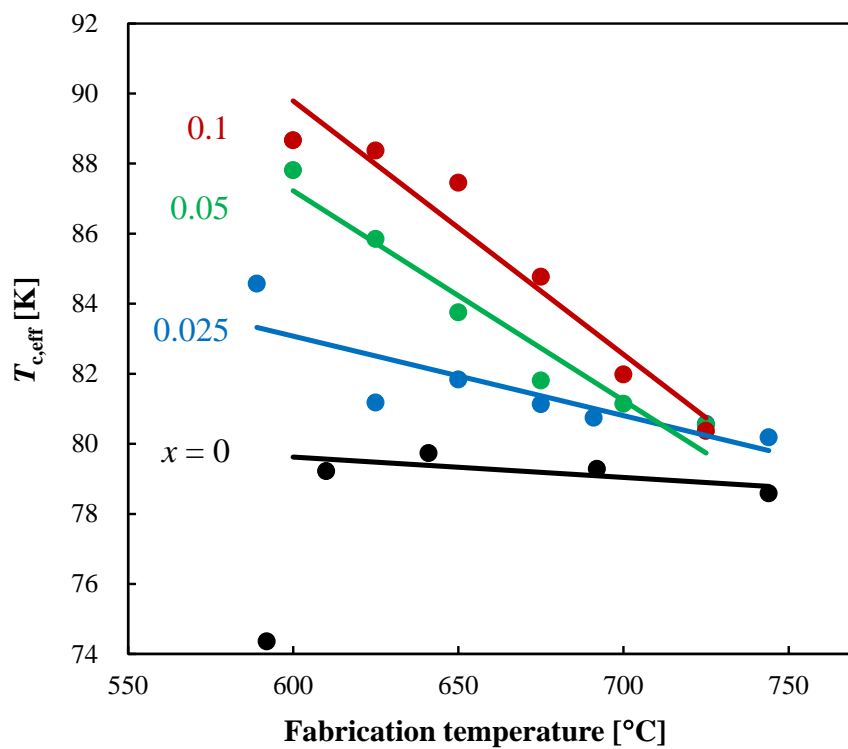


図 5-13 Sr 添加 Y124 粉末試料の T_c の合成温度依存性。

表 5-2 Shanonn らの報告した Y, Ba, Cu, Sr のイオン半径の一覧^[30]

元素	Y^{3+}	Ba^{2+}	$Cu^{1+ \sim 2+}$	Sr^{2+}
イオン半径 [Å]	1.019	1.42	~0.7	1.26

5.4.4. シミュレーションによって決定した Sr の Ba と Y に対する置換量と T_c の関係

私は、本研究において熔融水酸化物法を用いて合成した Sr 添加 Y124 は Sr が Ba サイト、Y サイトのいずれにも固溶していると仮定し、添加した Sr の量と、XRD 2θ - θ 測定によって得られた c 軸長から、Ba サイト及び Y サイトそれぞれへの Sr の置換量の推定を行った。

c 軸長の変化は Y、Sr、Ba のイオン半径の比率から計算を行った。シミュレーションにおけるイオン半径は Shanonn の報告した値^[30]を採用した。被固溶サイトの元素のイオン半径を A、固溶する元素のイオン半径を B とし、A に対する B の固溶割合を x 、 c 軸方向に対する単位格子あたりの固溶サイトの個数を n とすれば、サイトあたりの長さの変化量 Δ_{site} 及び、 c 軸長の変化量 Δc はそれぞれ、

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{site}} &= \{A(1-x) + Bx\} - A \\ &= (B - A)x\end{aligned}\tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}\Delta c &= n\Delta_{\text{site}} \\ &= n(B - A)x\end{aligned}\tag{5.2}$$

と与えられるだろう。(3.1)式の $A(1-x)+Bx$ は、固溶後のイオン半径の平均値であり、固溶のイオン半径 A との差分がサイトあたりの変化量 Δ_{site} となる。また、 c 軸長は置換のない結晶の c 軸長と Δc の和で与えられる。ただし、上記式はあくまで被固溶サイトが結晶の c 軸方向に対して垂直に並んでいる場合のみに適用できる。

ここで、この数式の妥当性に関して実験値との比較において検討を行った。図 5-14 に Y124

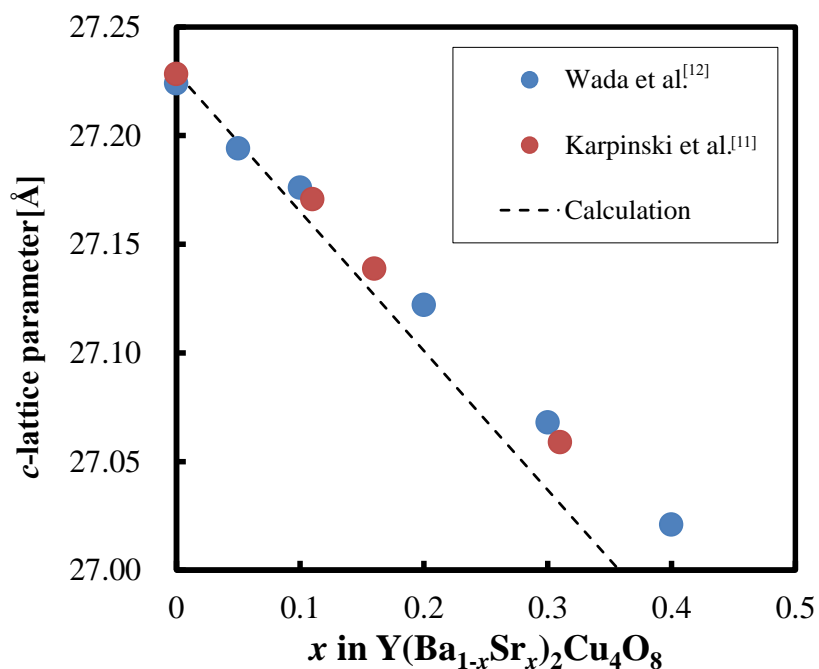


図 5-14 Y124 において Ba と Sr が置換した際の置換割合に対する c 軸長の変化^[11, 12]とシミュレーションによる変化。

において Ba と Sr が置換した際の置換割合に対する c 軸長の変化^[11, 12]とシミュレーションによる変化を示す。また、Y サイトに Sr を固溶させた報告はないことと、Y124 において Y サイトに多量の Ca を固溶させた報告が無かったことから、Y123 の Y に 0.5 までの Ca を添加した報告^[13]に対してシミュレーションと比較することで、妥当性の検討を行った(図 5-15)。Ba に対する Sr の固溶、Y に対する Ca の固溶はそれぞれ、多少のシミュレーションとの差は存在するが、概ね良好な実験値との一致が確認できた。Sr と Ba の置換に関しては、置換量が多い場合に計算値が実験値を多少下回るが、本研究においては、添加量が 0.1 までのものに対して検討を行うため、問題はないと考えられる。

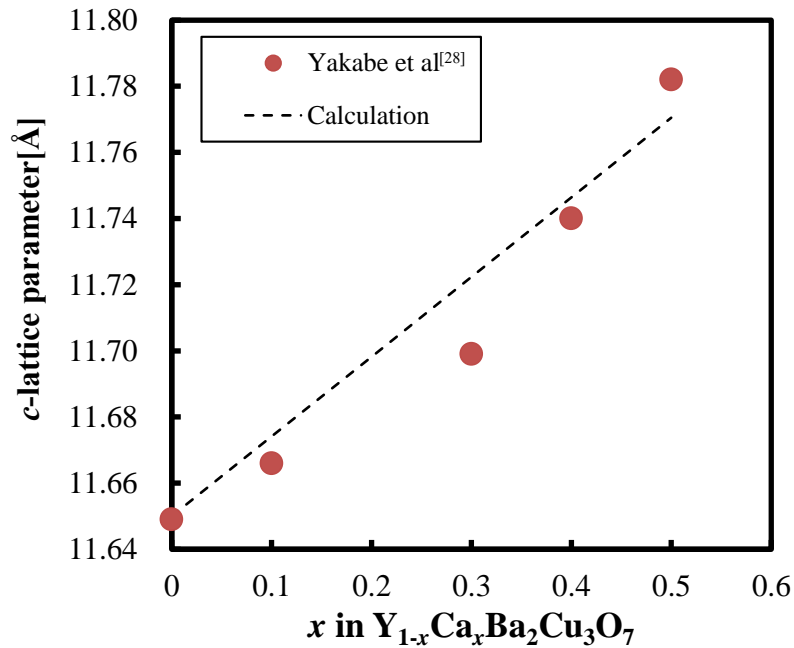


図 5-15 Y123 において Y と Ca が置換した際の置換割合に対する c 軸長の変化^[31]とシミュレーションによる変化。

ここで、固溶サイトが 2 つ存在した場合は、添加した元素の結晶 1 mol あたりの固溶量を m mol とし、固溶対象のサイトのイオン半径をそれぞれ A_1 、 A_2 、それに対する B の固溶割合を x_1 、 x_2 、単位格子あたりの c 軸方向のサイトの数を n_1 、 n_2 サイトごとの変化量を Δ_{site1} 、 Δ_{site2} とすれば、サイトごとの変化量並びに c 軸の変化量はそれぞれ、

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{site1}} &= (B - A_1)x_1 \\ \Delta_{\text{site2}} &= (B - A_2)x_2\end{aligned}\quad (5.3)$$

$$\begin{aligned}\Delta c &= n_1\Delta_{\text{site1}} + n_2\Delta_{\text{site2}} \\ &= n_1(B - A_1)x_1 + n_2(B - A_2)x_2 \\ \text{但し、} m &= n_1x_1 + n_2x_2\end{aligned}\quad (5.4)$$

で与えられる。この数式に基づいて、Y サイト並びに Ba サイトへの Sr の置換割合 x_1 、 x_2 に対する Y124 の c 軸長の変化のシミュレーションを行った。図 5-16 に Y124 への Sr 固溶量 $m=0.05$ における、Ba に対する Sr の固溶割合 x_1 と、Y に対する Sr の固溶割合 x_2 と c 軸長の関係を示す。 m が一定であるため、 c 軸長と、 x_1 、 x_2 は一対一で対応しており、 c 軸長が分かれば固溶割合から、置換量を求めることが出来る。これを元に、実験結果の Sr 添加量 x と c 軸長から、Ba に対する Sr の置換量と、Y に対する Sr の置換量を求めた。ここで、添加した Sr 元素が全て結晶中へ固溶し、組成ずれによって余った元素が全て結晶から除外されたと仮定した(結晶中の Sr の固溶量 m は、本研究の Sr 添加量 x の二倍で計算した)。

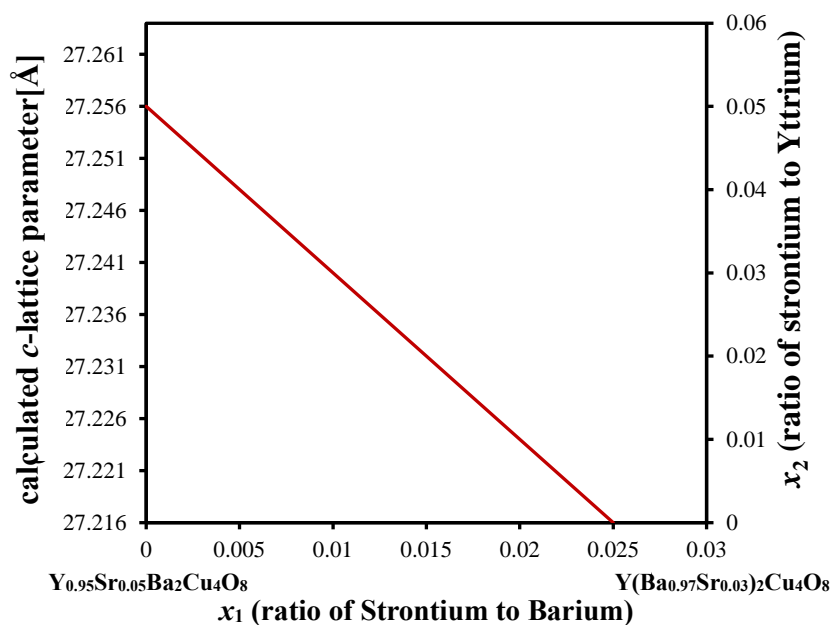


図 5-16 シミュレーションによる Y124 に対する Sr の結晶全体への固溶量 m を 0.05 とした時の、Sr の Ba に対する固溶割合 x_1 と Sr の Y に対する固溶割合 x_2 と c 軸長の関係。

図 5-17 と図 5-18 に推定される Ba に対する Sr の置換量と T_c の関係並びに、推定される Y に対する Sr の置換量 x_2 と T_c の関係を示す。シミュレーションにおける $x=0$ の c 軸長は、Sr 添加量 $x=0$ における Y124 の c 軸長の平均値を用いた。Ba に対する Sr の置換量と T_c の関係においては、相関関係が現れていないが、Y に対する Sr の置換量と T_c の関係においては、明確な相関関係が確認できる。ここで、図中に、Miyatake らが報告した Y に対する Ca の置換量と T_c の関係^[7]を破線及び点線に示した。本研究のシミュレーションによる Y に対する Sr 置換量の T_c の変化の傾向は、Ca 置換を施した Y124 の磁化率測定による T_c^{onset} と電気抵抗測定による T_c^{zero} の間に位置しており、強く傾向が一致していることが確認できる。このことから、本研究における T_c の上昇の要因は、 Y^{3+} と Ca^{2+} の置換による T_c の上昇と同様に、 Y^{3+} と Sr^{2+} の置換によるホールドープ効果によるものであると結論付けられるだろう。

このシミュレーションにおける問題点は、添加した元素が全て結晶中に固溶したと仮定しなければならないことである。実際に、結晶中にどれだけの割合で固溶したかに関しては、組成分析などを合わせて検討する必要がある。

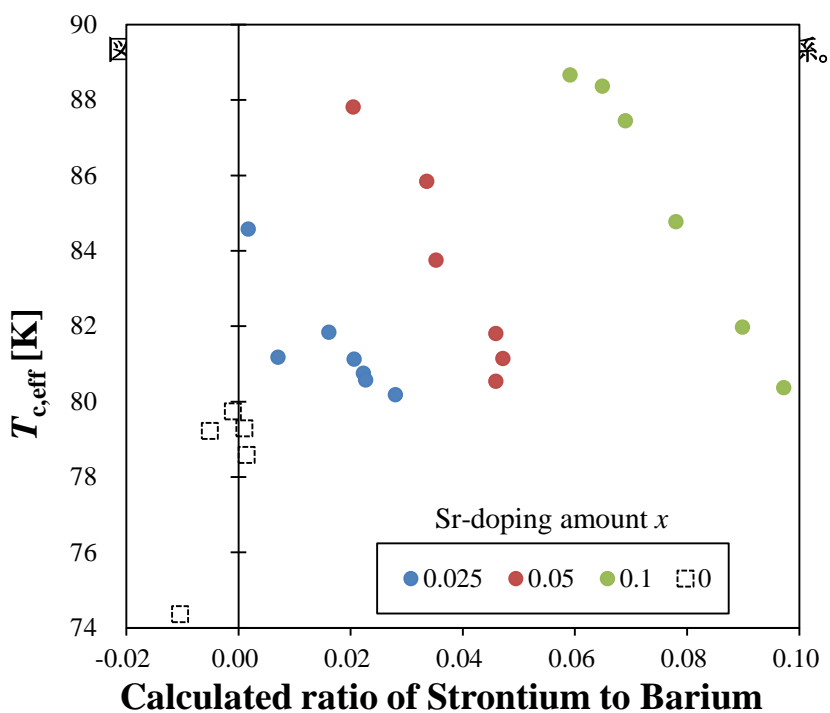
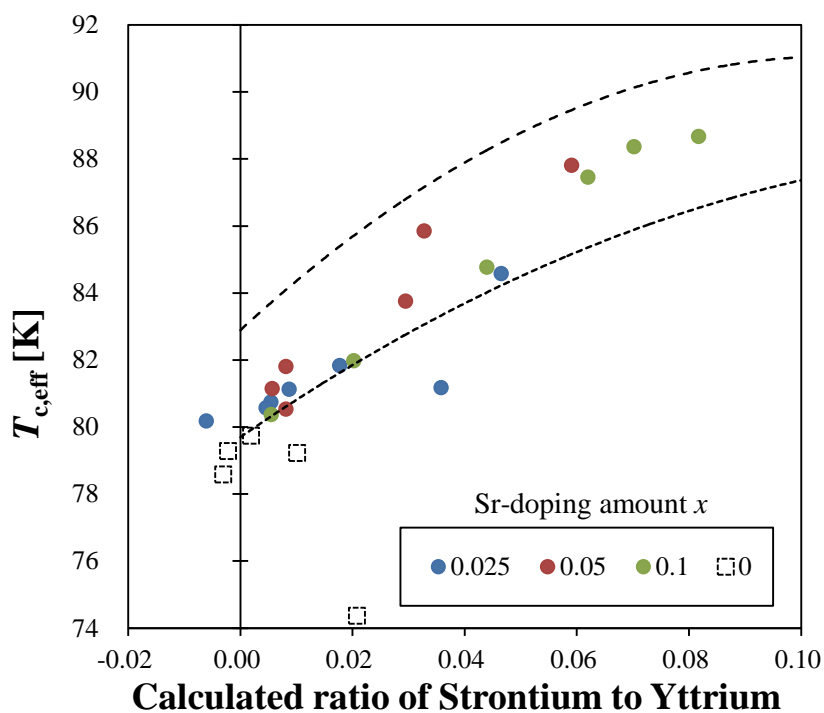


図 5-18 推定される Y に対する Sr の置換量と T_c の関係。

破線(磁化率測定による T_c^{onset})、点線(電気抵抗測定による T_c^{zero})は Miyatake らの報告^[43]による、Y に対して Ca 置換を施した Y124 の T_c 。



Sr が合成温度によって Y サイト、Ba サイトに選択的に置換する理由は、低温で Sr が Ba に置換しにくいと考えれば説明が付くと思われる。これまでの研究において、例えば Y123

においては、より多く Sr を Ba と置換させるには熔融水酸化物法や固相反応法で合成する条件と比較して高い圧力・温度が必要であることが報告されている^[32]。このようなことから、そもそも低温合成においては Sr と Ba の置換が容易ではないことが予想される。低温で Y サイトに固溶しやすい、というよりは低温において Sr が Ba には置換しにくい原因が存在すると思われる。Sr が Ba サイトへ低温で置換しにくい原因に関しては、Ba サイト近傍には CuO 鎖が存在し、Cu の価数変動しやすいこと、それに伴う酸素の化学ポテンシャルの変化が関係していると考えられる。

5.5. 総括

Y124 における Sr 添加による T_c 上昇の要因の解明並びに高い T_c を有する Sr 添加 Y124 の合成を目的として、熔融水酸化物法を用いて様々な温度で初期組成を $Y(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ として Y124 を作成し、 T_c 並びに格子定数の評価を行うことで、以下の知見を得た。

・合成温度を 640°C に一定して合成した Sr 添加 Y124 の c 軸長並びに T_c の Sr 添加量依存性から、

- (i) $x < 0.1$ においては Sr 添加量の増加に従って T_c が増加し、 $x = 0.1$ で最大値を示した後、添加量の増加に従って T_c が緩やかに低下した。
- (ii) $x < 0.05$ においては、 c 軸長が僅かに伸長したが、 $x > 0.05$ で c 軸長は収縮する傾向を示した。
- (iii) 上記のことから、Sr 添加は Y124 の超伝導特性・結晶構造に対して 2 つ以上の変化を引き起こしていることが予測された。

・ $x = 0-0.1$ において合成した Sr 添加 Y124 の T_c 及び c 軸長の合成温度依存性から、

- (i) 600°C 前後の低温で合成されたグループは、Sr 添加を施すことによって大幅に T_c が上昇した。また、そのような試料において、 c 軸長の収縮は確認出来なかった。
- (ii) 700°C 前後の高温で合成されたグループの試料は、Sr の添加を施しても T_c が上昇しなかった。対して、そのような試料においては c 軸長の収縮が確認され、Ba と Sr の置換が発生したと予想される。
- (iii) $x = 0.1$, 600°C で合成した試料は、 $T_c^{\text{onset}} = 90.5 \text{ K}$ を示し、これまでの Sr 添加 Y124 の合成報告の中で最も高い T_c を示した。

・イオン半径比による Y、Ba への Sr の置換量と c 軸長のシミュレーションから

- (i) イオン半径比を用いた簡単なシミュレーションにおいて、これまでの元素置換の報告値と一致する結果が得られた。
- (ii) 上記の結果を用い、Sr 添加 Y124 において、Y と Sr においても置換が発生し、Sr 添加した Sr が全て固溶したと仮定したうえで、Sr と Ba の置換並びに Y と Sr の置換が同時に発生した時の、 c 軸長の変化と固溶割合の変化のシミュレーションから、予測される Sr と Ba の置換量と、Sr と Y の置換量を得た。

- (iii) 予測される置換量と T_c の関係から、Ba と Sr の置換は T_c の上昇に対して相関が確認されなかった。対して、Y と Sr の置換に関しては、 T_c の上昇と置換量に相関関係が存在した。また、その相関関係において、Ca 置換 Y124 の置換量と T_c の関係と非常に近い関係を得た。
- (iv) 上記のことから、本研究の Sr 添加 Y124 における T_c 上昇の要因は、 Ca^{2+} と Y^{3+} の置換と同様に、 Sr^{2+} と Y^{3+} の置換によるホールドープ効果のものであると結論付けられた。

本研究においては、今まで不明確であった Sr 添加 Y124 における T_c 上昇の要因を、Sr と Y の置換によるホールドープ効果である可能性が高いことを明らかにした。今後の研究課題としては、より正確に各サイトへの Sr の置換量と T_c の関係を求めるために、シミュレーションのモデルを改善すること、詳細な結晶構造解析ソフトの利用を行うこと、また組成分析を合わせて検討を行うことが挙げられる。

参考文献

- [1] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, and B. Bucher, *Nature* **336**, 660 (1988).
- [2] J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman, and L. C. Van Poucke, *J. Therm. Ana.* **40** 303 (1993).
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashbrun, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [4] B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, and P. Wachter, *Physica C* **157**, 478 (1989).
- [5] E. N. Van Eenige, R. Griessen, R. J. Wijngaarden, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, and E. Jilek, *Physica C* **168**, 482 (1990).
- [6] J. J. Scholtz, E. N. van Eenige, R. J. Wijngaarden, and R. Griessen, *Phys. Rev. B* **45**, 3077 (1992).
- [7] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Nature* **341**, (1989) 41-42.
- [8] R. G. Buckley, J. L. Tallon, D. M. Pooke, and M. R. Presland, *Physica C* **165**, 391 (1990).
- [9] D. E. Morris, P. Narwankar, A. P. B. Sinha, K. Takano, B. Fayn, and V. T. Shum, *Phys. Rev. B* **41**, 4118(1990).
- [10] X. G. Zheng, Y. Yamashita, H. Matsui, M. Suzuki, M. Taira, and C. Xu, *J. Mater. Sci.* **33** 1057 (1998).
- [11] J. Karpinski, S. M. Kazakov, M. Angst, A. Mironov, M. Mali, and J. Roos, *Phys. Rev. B*, **64**, 094518 (2001).
- [12] T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **41**, 11209 (1990).
- [13] Y. Itoh, S. Adachi, T. Machi, and N. Koshizuka, *Phys. Rev. B* **64**, 180511 (2001).
- [14] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, and A. G. Markelz, *Phys. Rev. B* **39**, 7347 (1989).

- [15] T. Wada, N. Suzuki, K. Yamaguchi, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *J. Mater. Res.* **6**, 18 (1991).
- [16] J. Karpinski, E. Kaldis, and S. Rusiecki, *J. Less-Common. Met.* **150**, 207 (1989).
- [17] T. Wada, N. Suzuki, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 81 (1990).
- [18] T. B. Lindemer, F. A. Washburn, C. S. MacDougall, R. Feenstra, and O. B. Cavin, *Physica C* **178**, 93 (1991).
- [19] S. Adachi, H. Adachi, K. Setsune, and K. Wasa, *Physica C* **175**, 523 (1991).
- [20] S. Adachi, K. Nakanishi, K. Tanabe, K. Nozawa, H. Takagi, W.-Z. Hu, and M. Izumi, *Physica C* **301**, 123 (1998).
- [21] D. Sandford, L. N. Marquez, and A. M. Stacy, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 422 (1995).
- [22] Y. T. Song, J. B. Peng, X. Wang, G. L. Sun, and C. T. Lin, *J. Cryst. Growth* **300**, 263 (2007).
- [23] G. L. Sun, Y. T. Song, and C. T. Lin, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 125001 (2008).
- [24] T. Takami, A. Shimokata, and M. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 014711 (2010).
- [25] Y. Nagira, T. Hara, Y. Yamada, K. Kuroda, and S. Kubo, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **35**, 11 (2010).
- [26] Y. Yamada, Y. Nagira, T. Hara, K. Kuroda, S. Nishigori, and S. Kubo, *J. Phys. Conf. Ser.* **234**, 012050 (2010).
- [27] M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, and J. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 010107 (2012).
- [28] S. Funaki, F. Nakayama, and Y. Yamada, *Phys. Proc.* **27**, 284 (2012).
- [29] S. Horii, M. Yamaki, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Doi, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 105003 (2015).
- [30] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [31] H. Yakabe, M. Kosuge, J. Tsujino, Y. Shiohara, N. Koshizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4754.
- [32] B. Oka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L2180.

第6章 溶融水酸化物法による高 T_c ストロンチウム添加 Y124 膜の成膜と評価

6.1. 研究目的・背景

前章においては、Y124 に Sr を添加することによって、それまでの報告より高い T_c を有する Sr 添加 Y124 の粉末結晶が合成できることが明らかとなった。一般的に超伝導体の T_c の向上については、電気抵抗測定も併せて検討することが重要であるとされている。そこで本章では、前章と同条件において溶融水酸化物法における成膜実績がある NdGaO₃ 基板上に Sr 添加 Y124 膜が形成可能であるかどうかを検討し、また形成された Sr 添加 Y124 膜の結晶性及び、通電特性を調査することを目的として研究を行った。

6.2. 実験方法

表 6-1 に Sr を添加した Y124 の合成条件を示す。原料には、Y₂O₃、BaCO₃、SrCO₃、CuO を用い、金属モル比が Y(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₄O_y となるように秤量し、乳鉢にて混合を行った。原料の混合粉と、それに対して 100 wt% の KOH と NdGaO₃ 基板をアルミナるつぼに入れ、電気炉にて 600–750°C の温度で 12 時間の熱処理を行い、炉冷した。冷却後、フラックスの除去を水とエタノールによって行った。得られた試料の相の同定と格子定数並びに T_c の評価はそれぞれ、XRD 2 θ - θ 測定並びに四端子電気抵抗測定によって行った。

6.3. Sr 添加 Y124 膜の結晶配向性

575–700°C における成膜の結果、 $x = 0, 0.1$ のいずれの膜に関しても、全ての温度において、NdGaO₃ 基板の全面を覆う、導通が取れる膜を得ることが出来た。

図 6-1 に 700°C、 $x=0.1$ で成膜された膜の XRD 2 θ - θ パターンを示す。基板・試料ホルダーからの回折を除けば、全て Y124 相の(00 l)からの回折が確認できる。このことから得られた膜は c 軸配向した膜であることが確認された。図は成膜された Sr 添加 Y124 膜の代表的な

表 6-1 Sr を添加した Y124 膜の合成条件

原料	Y ₂ O ₃ 、BaCO ₃ 、SrCO ₃ 、CuO
原料組成	Y(Ba _{1-x} Sr _x) ₂ Cu ₄ O _y ($x = 0, 0.1$)
フラックス	KOH (原料粉に対し 100wt%)
基板	NdGaO ₃ (001)
合成温度	600~750°C (25°C 間隔)
昇温時間	15 min
保持時間	12 hour
冷却方法	炉冷

XRD 2θ - θ パターンとして挙げたが、他の条件で作成した膜に関しても同様に Y124(00l)からの回折パターンが得られた。

次に、上記の膜及び基板に対する ϕ スキャンパターンを図 6-2 に示す。Y124 の(104)からの回折は、NdGaO₃(202)から 45°ずれた位置に四回対称で現れていることから、NdGaO₃[100]に対して Y124[100]が 45°ずれた状態で配置されていることが確認できる。

本実験においては、例として示した膜以外の試料に関して ϕ スキャン測定を行っていないが、これまでの研究においては、同手法を用いて NdGaO₃ 上に成膜した際は、再現よく基板に対して 45°回転した二軸配向膜が得られており、他の温度、組成で成膜した膜に関しても同様に二軸配向した膜が得られたと考えられる。

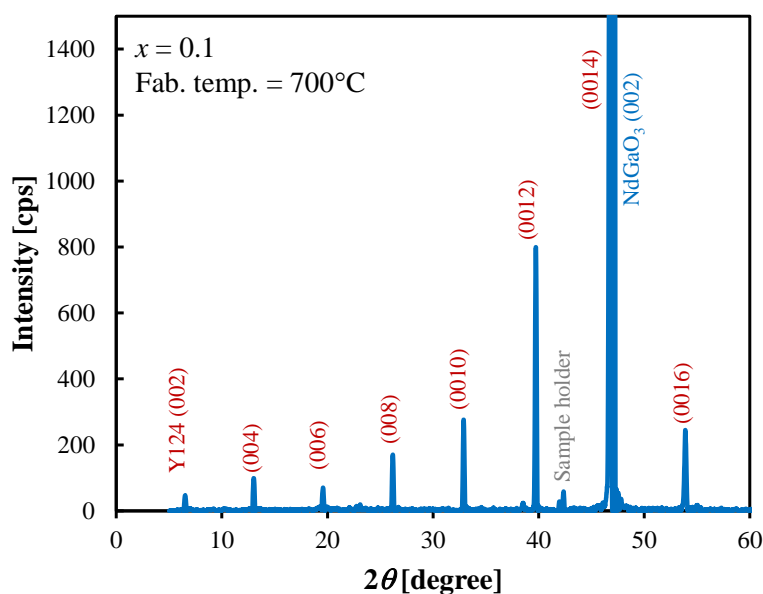


図 6-1 $x = 0.1$, 700°C で成膜された Sr 添加 Y124 膜の XRD 2θ - θ パターン

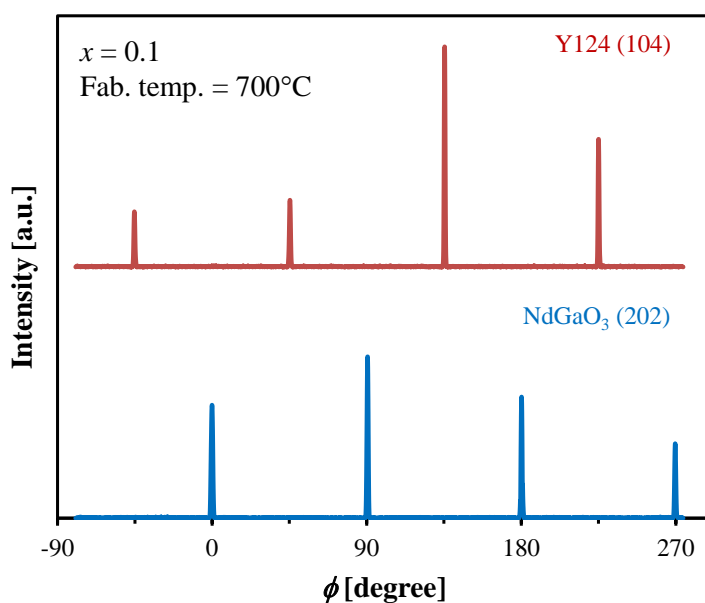


図 6-2 $x=0.1$, 700°C で成膜された Sr 添加 Y124 膜の ϕ スキャンパターン。

6.4. NdGaO₃上 Sr 添加 Y124 膜の超伝導転移温度の温度依存性

図 6-3、図 6-5 に、Sr 添加 Y124 膜の電気抵抗値の温度依存性を示す。また、図 6-4 に、得られた試料の T_c と合成温度の関係を示す。 $x=0$ においては、合成温度が下がるにつれて、転移が低温にずれてゆき、 T_c が低下する傾向が見られた。次に、 $x=0.1$ で合成した膜に関しては、合成温度の低温化につれて、転移温度が上昇し、650–625°C の合成において最大値を示した。625°C 以下の合成温度で得られた膜においては、 T_c が低下することが確認された。

前章で述べたように、Sr 添加 Y124 においては、低温で合成するほど高い T_c を有する粉末結晶を得られたが、本実験においては異なる傾向が得られた。これに関しては、 $x=0$ の試料の転移温度が低下していることに原因があると考えられる。図 6-6 に、同じ合成温度で成膜した $x=0$ の T_c と $x=0.1$ の膜の T_c の差分を示した。この差分が Sr の添加効果であり、粉末における T_c 上昇の傾向と同様、低温で成膜するほど T_c が上昇していることが確認できる。このようなことから、Sr 添加 Y124 膜においても、前章の粉末の結果と同様に Sr 添加によって T_c が上昇することが確認できる。 T_c の低下に関しては、Sr の添加効果以外の要因によると考察される。Y124 における T_c の変化については、

1. Ca ドープによる T_c の上昇^[1-4]
2. RE のイオン半径の短縮による T_c の上昇^[5]
3. 力学的圧力効果による T_c の上昇^[6-8]

が報告されている。

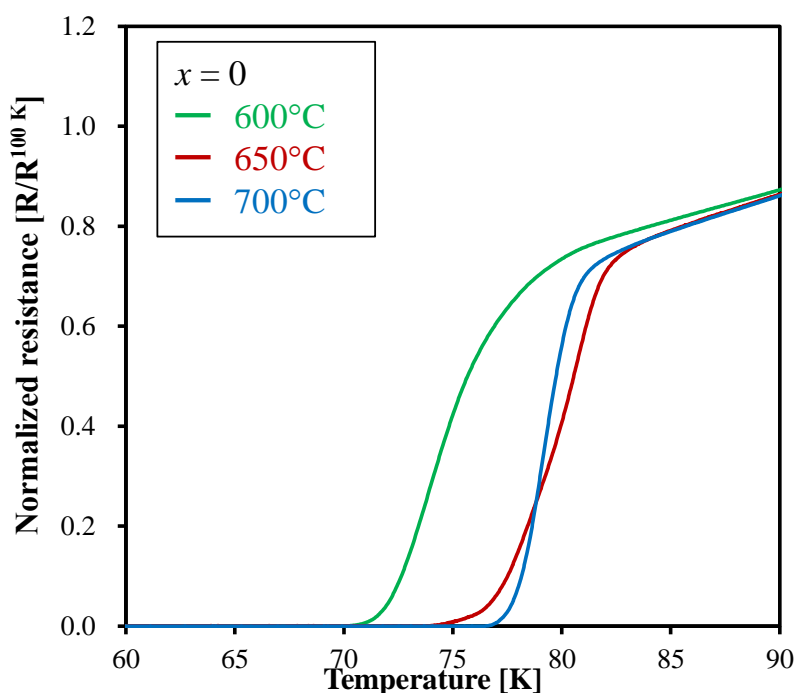


図 6-3 種々の温度で成膜された Sr 添加量 $x=0$ の Y124 膜の規格化された電気抵抗値の温度依存性。

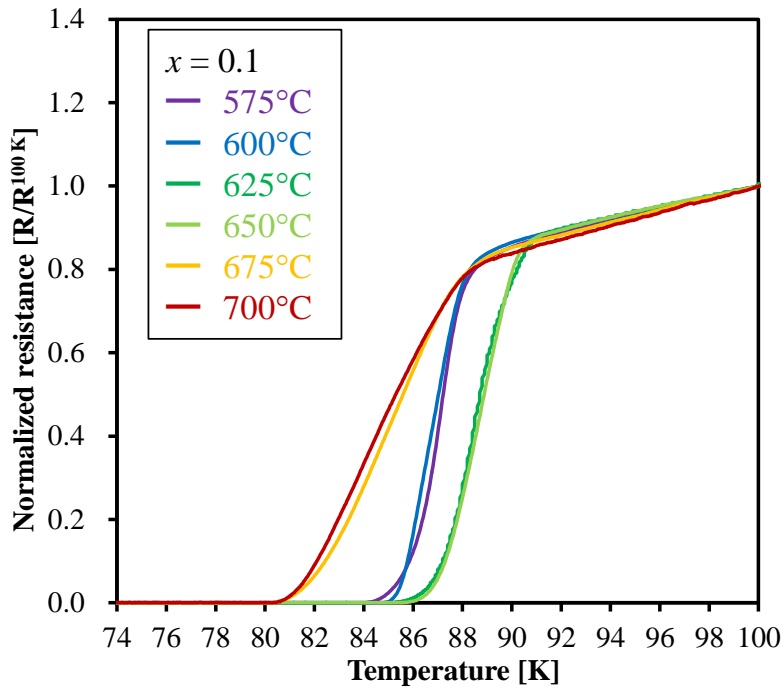


図 6-5 様々な温度で成膜されたの Sr 添加量 $x = 0.1$ の Y124 膜の規格化された電気抵抗値の温度依存性。

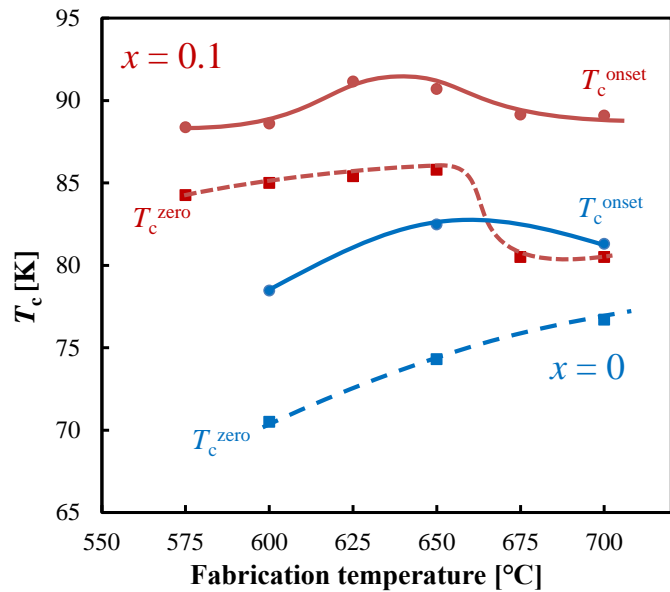


図 6-4 Sr 添加 Y124 膜の T_c の合成温度依存性。

本研究において利用した NdGaO_3 基板は金属元素として Nd、Ga が利用されており、これらが Y124 内に拡散したことによって T_c が低下したと考えられる。たとえば Nd が Y サイトに固溶した際は、 T_c が低下することが報告されている^[5]。しかし、一般的に温度が高いほど不純物元素が拡散されるため、高温で成膜された試料ほど T_c が低下すると予測される。本研究において、そのような傾向が見られなかった理由に関しては、高温成膜した膜

ほど膜厚が厚いか、あるいは同じ膜厚であったとしても成長速度の違いによって膜の表面

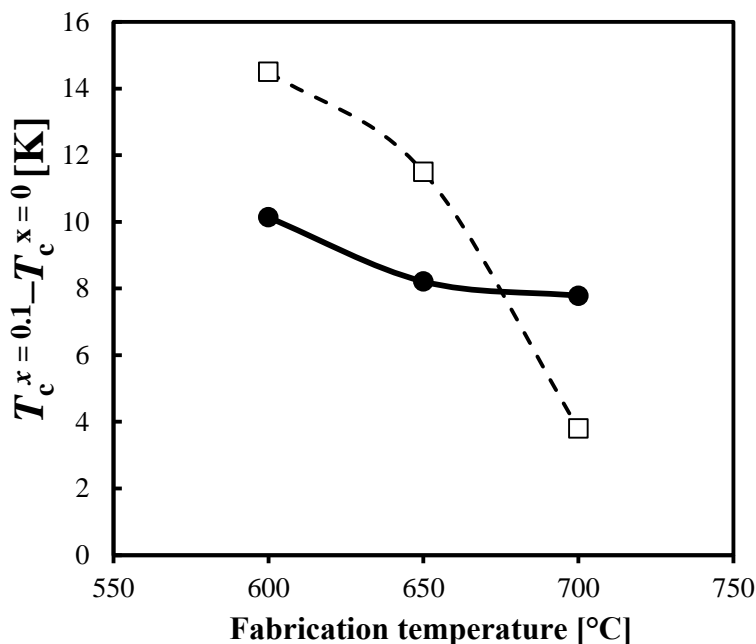


図 6-6 同じ合成温度で成膜した $x=0$ の T_c と $x=0.1$ の膜の T_c の差分。

実線●に T_c^{onset} の差分、破線□に T_c^{zero} の差分を示した。

と基板直上において不純物の拡散が異なることが考えられる。電気抵抗測定では最表面に T_c が高い相が成長している場合、表面の情報しか得ることが出来ないため、膜の平均的な情報を得るために、磁気モーメントの温度依存性から評価を行う必要がある。図 6-7 に $x=0.1$ 、 650°C で成膜した膜の磁気モーメントの温度依存性と、同条件で作成した粉末試料の磁気モーメントの温度依存性を示す。粉末試料と NdGaO_3 上の膜は、いずれも 90 K 程度から転移が確認できるが、 NdGaO_3 上の膜のほうが緩やかな転移であることが分かる。これらのことから、 NdGaO_3 基板上に成膜された Y124 の T_c 低下の理由は、基板元素である Nd、あるいは Ga の拡散によるものであると結論付けられる。

このように、 T_c 低下の原因を述べたが、本研究において得られた Sr 添加 Y124 膜は、 $x=0.1$ 、 650°C にて合成した膜は $T_c^{\text{onset}}=90.7\text{ K}$ 、 $T_c^{\text{zero}}=85.8\text{ K}$ を示し、これまで Wada らが報告した通電による Sr 添加 Y124 の T_c の値^[51]($T_c^{\text{onset}}=83\text{ K}$ $T_c^{\text{zero}}=76\text{ K}$)よりも大幅に高い T_c を有することが判明したことから、良質な Sr 添加 Y124 膜を成膜できたと結論付けられるだろう。

今後の検討課題として、より不純物元素の拡散による影響が少ないと考えられる基板を採用することで、この問題を解決できるだろう (YSZ 基板等、特に Zr は Y 系超伝導体の T_c を低下させにくい物質として知られている)。

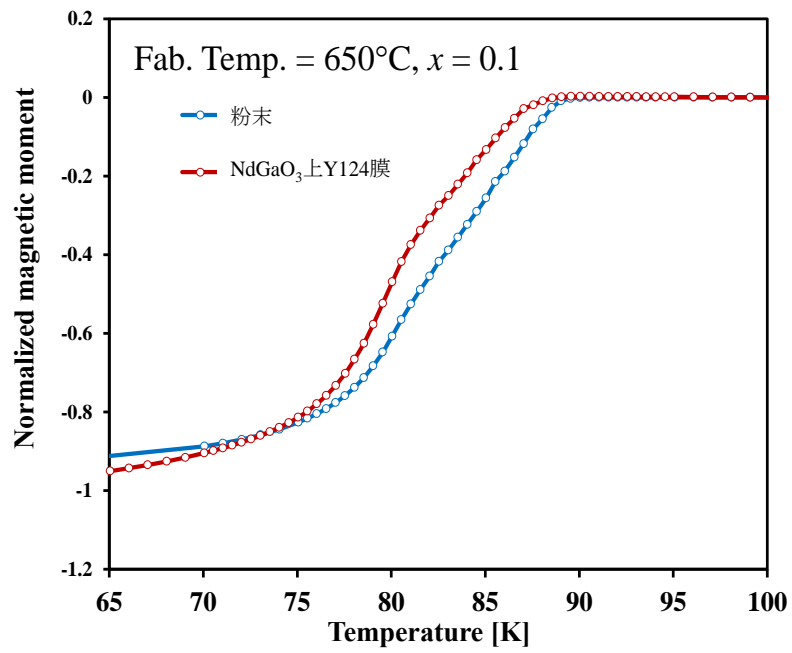


図 6-7 $x = 0.1$, 650°C で作成した NdGaO₃ 上 Y124 膜と粉末試料の磁気モーメントの温度依存性。

6.5. 結言

熔融水酸化物を用いて Sr 添加 Y124 を作製すると、これが $T_c=90$ K を示すことを受け、基板上に高い T_c を示す Sr 添加 Y124 膜が形成可能であるかどうか、また形成された Sr 添加 Y124 膜の結晶性及び、通電特性を調査することを目的とした。初期組成を $Y(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=0, 0.1$) として $\text{NdGaO}_3(001)$ 基板上に成膜を行い、以下の知見を得た。

- (i) $x=0.1$, $575\text{--}700^\circ\text{C}$ で成膜した全ての膜において、 NdGaO_3 基板上に c 軸配向性を有する Sr 添加 Y124 膜を得ることに成功した。
- (ii) 代表例として、 $x=0.1$, 700°C の成膜によって得られた膜は、 ϕ スキャンパターンから $\text{NdGaO}_3[100]$ に対して 45° 回転して Y124 $[100]$ が配置された状態で成長しており、二軸配向した膜であることが確認できた。
- (iii) 同じ合成温度で成膜した $x=0$ の T_c と $x=0.1$ の膜の T_c の差分から、前章の粉末の結果と同様に、膜においても低温で合成するほど T_c が上昇することが示された。
- (iv) $x=0$ においては、合成温度の低下に従って T_c が低下した。 $x=0.1$ においては、合成温度の低下に伴って T_c が上昇するが、さらに合成温度が低温化した場合には、 T_c が低下する傾向が確認された。 T_c 低下の要因は、粉末結晶との比較から、基板元素の拡散によるものであると推察される。
- (v) $x=0.1$ 、 650°C にて合成した膜は、 $T_c^{\text{zero}}=85.8$ K、 $T_c^{\text{onset}}=90.7$ K を示し、熔融水酸化物法が良質な Sr 添加 Y124 膜を形成可能であることを示した。

以上のことから、電気抵抗測定においても熔融水酸化物法による Sr 添加 Y124 の T_c が向上することが確認された。また得られた膜は二軸配向性を有しており、液体窒素温度における応用にも耐える高い T_c を示す Sr 添加 Y124 を成膜することに初めて成功した。

参考文献

- [1] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Nature* **341**, (1989) 41.
- [2] R. G. Buckley, J. L. Tallon, D. M. Pooke, and M. R. Presland: *Physica C* **165**, (1990) 391.
- [3] D. E. Morris, P. Narwankar, A. P. B. Sinha, K. Takano, B. Fayn, and V. T. Shum: *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 4118.
- [4] X. G. Zheng, Y. Yamashita, H. Matsui, M. Suzuki, M. Taira, and C. Xu: *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 1057.
- [5] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, A. G. Markelz: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- [6] B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, and P. Wachter: *Physica C* **157** (1989) 478.
- [7] E. N. Van Eenige, R. Griessen, R. J. Wijngaarden, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, and E. Jilek: *Physica C* **168** (1990) 482.
- [8] J. J. Scholtz, E. N. van Eenige, R. J. Wijngaarden, and R. Griessen: *Phys. Rev. B* **45**, 3077 (1992).
- [9] T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi, S. Tanaka: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11209-11213.

第7章 総括

本論文においては、REBCO系超伝導体の線材応用の現状の課題に対して、熔融水酸化物法並びにRE124の熱分解プロセスを用いることで、その解決を図ることを目的として研究を行い、それぞれの章において以下のことを示した。

第1章では、超伝導の発見から、応用における背景を述べ、現在のREBCO系超伝導体の応用上の問題を提起し、本論文における研究目的の設定を行った。

第2章では本研究に用いた測定手法並びに実験原理を論述した。

第3章ではRE123並びにRE124の形成温度を低下させることを目的として、種々のBa原料粉並びにフラックスを用いて結晶相の合成を試み、合成温度の低温化に成功したためこの旨を論述した。REとしてYを用いるよりも、Euのようなイオン半径の大きなREを用いることで、合成温度が低下することを明らかとした。さらに、熔融水酸化物としてKOHではなく、NaOH-KOH共晶溶液を用いることで、さらなる合成温度の低温化に成功した。他の手法では800–1000°C以上必要であったRE123・RE124の形成温度が熔融水酸化物法を用いることで450°Cまで下がることを報告した。しかし、形成されたRE123・RE124は応用の目安である90K程度の T_c を示さなかったため、 T_c の改善が求められることが明らかとなった。

第4章では、第3章で得られたEu124膜が90Kの転移温度は示さないものの、他手法で形成されるものより良質な T_c を示すことに着目した。熔融水酸化物法で形成されたEu124膜を熱分解してすることでEu123膜を形成し、これが $T_c^{\text{zero}}=93\text{K}$ と、高い特性を示す膜であったため、この旨を論述した。熱分解温度は熱処理中の酸素分圧を下げることによって低下し、 $P(\text{O}_2)=10^{-4}\text{atm}$ で熱分解することで625°CにおいてEu123膜を形成することに成功した。熱分解によって得られたEu123膜は熱分解後もc軸配向性を維持しており、応用に適する膜であることが明らかとなった。熱分解後のEu123膜のCuの元素マッピングから、Cuが数 μm オーダーの集まりで膜内ないし膜外に析出することが明らかとなった。上記のことから、第4章の熔融水酸化物法による低温結晶成長プロセスと、第5章の熱分解プロセスを組み合わせることで、全プロセスを600°C前後と低い温度に抑えて90Kを超える高い T_c を示すRE123膜が形成可能であることを明らかにした。

第5章では、Y124超伝導体の転移温度の向上に向けて、これまでに報告されたSr添加Y124の T_c の変化に対して問題を提起し、先行研究とは異なる手法として熔融水酸化物法を用い

で Sr 添加 Y124 を形成し、 T_c と結晶の c 軸長の変化から T_c 向上のメカニズムを検討した。熔融水酸化物法を用いて形成された Sr 添加 Y124 は Sr の添加量の増加に従って T_c が上昇し、先行研究よりも高い T_c を示す Sr 添加 Y124 の形成に成功した。また、合成温度の低下に伴って T_c が向上することが明らかとなった。 T_c と c 軸長の関係から、先行研究では Sr と Y124 結晶中の Ba が置換することによって T_c が変化すると考えられていたのに対し、本研究で得られた結果から、Sr と Y124 結晶中の Y が置換することによってホールドープ効果で T_c が向上するという考察を論述した。

第 6 章では第 5 章で得られた結果をもとに、熔融水酸化物法を用いて高い T_c を示す Sr 添加 Y124 膜を基板上に形成し、通電特性を評価することを目的として研究を行った。熔融水酸化物法を用いて Sr 添加 Y124 の形成を試み、NdGaO₃ 基板上に二軸配向した Y124 を形成することに成功した。形成された Y124 は Sr の添加によって T_c が上昇し、最大で $T_{c\text{onset}}=90.7$ K, $T_{c\text{zero}}=85.8$ K を示す膜を得ることに成功した。しかし、基板元素の拡散によって T_c がわずかに低下することが明らかとなった。

上記に示したとおり、熔融水酸化物法という手法が高いポテンシャルを有しており、これまでにないコストパフォーマンスを有する REBCO 系超伝導薄膜を形成する可能性を秘めていることが、本論文によって明らかとなった。

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたっては、学士の頃より博士課程に至るまで長い間に渡って指導教員として終始暖かい御指導をいただきました島根大学自然科学研究科山田容士教授に心より感謝し、厚くお礼申し上げます。また、本論文の作成にあたり、多くの助言とご協力をいただきました島根大学自然科学研究科船木修平助教に心よりの感謝を申し上げます。

また、論文の執筆にあたって貴重なご意見・ご助言を下さいました島根大学総合理工学研究科三好清貴教授、梶川靖友教授、宮崎英敏教授に深く感謝いたします。

本研究における重要な役割を果たす磁気測定にあたっては、島根大学自然科学研究科西郡至誠准教授に大変お世話になりました。心より厚くお礼申し上げます。また島根大学総合理工学部物質科学科(現 総合理工学部物理・マテリアル工学科)の教員の皆様方には、学士時代より多くの学びを与えて頂き、多大なお力添えを頂いておりました。心よりお礼申し上げます。

本論文は2013年4月から2019年9月にかけて、著者が島根大学総合理工学部物質科学科並びに島根大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻に所属した間に遂行された研究をまとめたものです。その間に研究室において細かい実験指導から、研究の進め方を指導して頂きました中山文也先輩には深く感謝申し上げます。また、井上創太先輩、菊池大樹先輩には、多くの研究指導・議論をいただきました。心より感謝申し上げます。また、修士時代、お互い切磋琢磨し、夜が更けるまで議論や実験を共にした奥西亮太君には、篤くお礼を申し上げます。さらに、長い間修士と博士課程を共にした杉浦怜君には、研究グループは違いましたが、研究においては深く、熱い議論を交わさせて頂きました。心より感謝申し上げます。

そして最後に、私事とはなりますが、日々より大学院における研究を援助し、経済的にも、精神的にも支えて頂きました著者の両親である宮地威富、宮地阿佐子に心よりの感謝を申し上げます。本日まで風の如く、目には見えないけれども確かな暖かい心で支えてくださいましたことを、今一度、深く感謝させていただきます。

令和元年7月22日

宮地 優悟

研究業績

発表論文

1. “Fabrication of c-axis Oriented Epitaxial $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Films on SrTiO_3 (100) Substrate by Molten Hydroxide Method at 450°C ”
Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
Physics Procedia **65** (2015) 129–132
2. “溶融水酸化物法で成膜された $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 膜の熱分解による $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の低温形成プロセスの検討”
宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
低温工学 **54** (2019) 187–191
3. “Increasing the T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ to 90 K by Sr doping via the KOH flux method”
Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
Japanese Journal of Applied Physics **58** (2019) 070906

発表論文（その他）

1. “Liquid Phase Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at Low Temperature Using KOH FLUX”
Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, Fumiya Nakayama, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi
Physics Procedia **58** (2014) 50–53
2. “Low Temperature Fabrication of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Epitaxial Films on SrTiO_3 (100) Substrate Prepared by Molten Hydroxide Method in 1-atm Air”
Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Yugo Miyachi, Ryota Okunishi
Physics Procedia **65** (2015) 125–129
3. “Low-Temperature Fabrication of Nd123 Epitaxial Films by KOH Flux Method Under Ambient Pressure”
Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Yugo Miyachi, Ryota Okunishi
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **26** (2016) 7201404

学会発表(国内)

1. “水酸化カリウムを用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ バルク体の作製”
宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2013 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 香川, 2013 年 7 月
2. “熔融水酸化物法を用いた $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の合成と生成温度領域の検証”
奥西 亮太, 中山 文也, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2014 年 3 月
3. “熔融水酸化物法を用いて作成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の Sr 置換効果”
宮地 優悟, 中山 文也, 船木 修平, 山田 容士
2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2014 年 3 月
4. “KOH flux 法で作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導特性と合成温度の関係”
奥西 亮太, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2014 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 島根, 2014 年 7 月
5. “金属有機化合物分解法を用いた YBCO 膜の作製と評価”
児島 康大, 荒川 幸治, 磯谷 佑太, 大西 浩平, 奥西 亮太, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2014 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 島根, 2014 年 7 月
6. “熔融水酸化物法による EuBCO 合成の低温化”
宮地 優悟, 船木 修平, 奥西 亮太, 山田 容士
2014 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 島根, 2014 年 7 月
7. “KOH flux 法を用いて低温合成した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導特性”
奥西 亮太, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年 9 月
8. “KOH フラックス法を用いた 1 気圧大気中における RE123 膜の低温成膜”
船木 修平, 山田 容士, 宮地 優悟, 奥西 亮太, 西郡 至誠
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年 9 月
9. “熔融水酸化物法を用いた EuBCO 膜の低温成膜”
宮地 優悟, 奥西 亮太, 船木 修平, 山田 容士

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年 9 月

10. “REBCO 超電導体の溶液相からの低温直接形成法”
山田 容士, 船木 修平, 中山 文也, 宮地 優悟, 奥西 亮太
2014 年度秋季低温工学・超電導学会, 福島, 2014 年 11 月
11. “溶融水酸化物を用いた REBCO エピタキシャル膜の低温成膜”
船木 修平, 山田 容士, 宮地 優悟, 奥西 亮太
2014 年度秋季低温工学・超電導学会, 福島, 2014 年 11 月
12. "低温 NaOH-KOH フラックス中で液相成長させた Eu123, Eu124 膜の特性評価"
宮地 優悟, 奥西 亮太, 船木 修平, 山田 容士
第 13 回低温工学・超電導若手合同講演会, 大阪, 2014 年 12 月
13. “KOH flux 法で合成した RE123 相の酸素分圧の制御による RE/Ba 置換の制御”
奥西 亮太, 船木 修平, 宮地 優悟, 山田 容士
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月
14. “KOH フラックス法を用いた REBa₂Cu₃O_y 膜作製時の酸素分圧制御による RE/Ba 置換の抑制”
船木 修平, 奥西 亮太, 宮地 優悟, 山田 容士
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月
15. "NaOH-KOH フラックス法を用いて成膜した Eu123, Eu124 膜の特性評価"
宮地 優悟, 船木 修平, 奥西 亮太, 山田 容士
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月
16. “DC スパッタで作製した Y123 種膜を用いた溶融水酸化物法による Y124 膜の作製”
添田 圭佑, 児島 康大, 奥西 亮太, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 徳島, 2015 年 8 月
17. “KOH フラックス法による REBa₂Cu₃O_y の RE/Ba 置換の改善に向けた合成条件の検討”
奥西 亮太, 船木 修平, 山本 諒太郎, 宮地 優悟, 山田 容士
2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 徳島, 2015 年 8 月
18. “KOH フラックス法による高 T_c ストロニウム添加 Y124 膜の作製と評価”

宮地 優悟, 船木 修平, 奥西 亮太, 山田 容士

2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 徳島, 2015 年 8 月
発表奨励賞受賞

19. “KOH フラックス法で作製した EuBCO 膜の通電特性”
宮地 優悟, 船木 修平, 添田 圭佑, 児島 康大, 奥西 亮太, 山田 容士
2015 年度・九州・西日本支部研究会/第 3 回材料研究会, 山口, 2015 年 10 月
20. “種膜を用いた KOH フラックス法によるクラックフリー YCa124 膜の作製”
添田 圭佑, 児島 康大, 奥西 亮太, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016 年 3 月
21. “KOH フラックス法による酸化物種膜上への GdBa₂Cu₄O₈ 膜の作製と評価”
添田 圭佑, 児島 康大, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2016 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 岡山, 2016 年 7 月
22. “界面制御した酸化物基材上への GdBCO 膜の低温作製”
添田 圭佑, 宮地 優悟, 児島 康大, 山本 諒太郎, 船木 修平, 山田 容士
日本鉄鋼協会第 59 回・日本金属学会第 56 回講演大会, 島根, 2016 年 8 月
23. “熔融水酸化物法による高い超伝導転移温度を有する Sr 添加 Y124 結晶の作製と評価”
宮地 優悟, 船木 修平, 児島 康大, 添田 圭佑, 山本諒太郎, 山田 容士
日本鉄鋼協会第 59 回・日本金属学会第 56 回講演大会, 島根, 2016 年 8 月
24. “熔融水酸化物法を用いた YBCO 作製における中間層の検討”
児島 康大, 宮地 優悟, 添田 圭佑, 船木 修平, 山田 容士
日本鉄鋼協会第 59 回・日本金属学会第 56 回講演大会, 島根, 2016 年 8 月
25. “熔融水酸化物法 RE124 膜への相変態熱処理による高 T_c-RE123 膜の作製”
宮地 優悟, 船木 修平, 添田 圭佑, 山田 容士
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月
26. “KOH フラックス法を用いた高品質な NdBa₂Cu₃O_y 膜の作製プロセスの検討”
船木 修平, 宮地 優悟, 児島 康大, 添田 圭佑, 山田 容士
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月

27. “KOH フラックス法を用いた酸化物中間層上への Gd124 膜の作製と評価”
添田 圭佑, 児島 康大, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月
28. “ペロブスカイト型酸化物中間層上への高 T_c -GdBa₂Cu₄O₈ 膜の低温作製”
添田 圭佑, 宮地 優悟, 児島 康大, 船木 修平, 山田 容士
第 15 回低温工学・超伝導若手合同講演会, 大阪, 2016 年 11 月
29. “低温水酸化物融液中で成膜された RE124 膜への熱処理による RE123 膜の作製と特性評価”
宮地 優悟, 船木 修平, 添田 圭佑, 山田 容士
第 15 回低温工学・超伝導若手合同講演会, 大阪, 2016 年 11 月
発表奨励賞受賞
30. “低温作製したクラックフリー GdBa₂Cu₄O₈ 膜への相変態熱処理による高 T_c -GdBa₂Cu₃O_{7.8} 膜の作製”
添田 圭佑, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2017 年 3 月
31. “水酸化フラックス組成の変更による GdBa₂Cu₄O₈ 膜の超伝導特性制御”
添田 圭佑, 宮地 優悟, 山本 諒太郎, 船木 修平, 山田 容士
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月
32. “高特性 RE123 膜の作製に向けた RE124-RE123 の熱分解条件の検討”
宮地 優悟, 船木 修平, 添田 圭佑, 山田 容士
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月
33. “薄型ペレットの固相反応による REBCO-CC の超電導接合”
宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士
2018 年度春季 (第 96 回) 低温工学・超電導学会, 東京, 2018 年 5 月
34. “熔融水酸化物法を用いた REBCO-CC の超電導接合”
船木 修平, 宮地 優悟, 山田 容士
2018 年度春季 (第 96 回) 低温工学・超電導学会, 東京, 2018 年 5 月
35. “Sr 添加 Y124 の相変態により形成した Y123 の特性”

大川 真弘, 宮地 優悟, 船木 修平, 山田 容士

2018 年度 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 広島, 2018 年 8 月

36. “KOH を反応助剤に用いた REBCO-CC 同士の超電導接合”

船木 修平, 高田 綾, 畠田 菜月, 宮地 優悟, 山田 容士

2018 年度秋季 (第 97 回) 低温工学・超電導学会, 山形, 2018 年 11 月

学会発表(国際)

1. “Liquid Phase Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at Low Temperatures Using KOH FLUX”
Y. Yamada, S. Funaki, F. Nakayama, R. Okunishi, Y. Miyachi
26th International Symposium on Superconductivity (ISS 2013), Tokyo, 2013 年 11 月
2. “LOW TEMPERATURE FABRICATION OF $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ FILMS BY THE MOLTEN HYDROXIDE METHOD”
S. Funaki, F. Nakayama, Y. Miyachi, R. Okunishi, Y. Yamada
26th International Symposium on Superconductivity (ISS 2013), Tokyo, 2013 年 11 月
3. “Fabrication of low temperature grown REBCO film with seed layer by the molten hydroxide method”
Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Fumiya Nakayama, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi
Applied Superconductivity Conference 2014, Charlotte, NC, USA, 2014 年 8 月
4. “Low temperature and liquid phase fabrication conditions of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by the molten KOH method”
Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, Fumiya Nakayama, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi
Applied Superconductivity Conference 2014, Charlotte, NC, USA, 2014 年 8 月
5. “Fabrication of c-axis Oriented Epitaxial $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Films on SrTiO_3 (100) Substrate by Molten Hydroxide Method at 450°C ”
Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
International Symposium on Superconductivity 2014 (ISS2014), Tokyo, 2014 年 11 月
6. “Low Temperature Fabrication of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Epitaxial Films on SrTiO_3 (100) Substrate Prepared by Molten Hydroxide Method in 1-atm Air”
Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Yugo Miyachi, Ryota Okunishi
International Symposium on Superconductivity 2014 (ISS2014), Tokyo, 2014 年 11 月
7. “Effects of strontium substitution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ films by the KOH flux method”
Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Ryota Okunishi, Yasuji Yamada
European Conference on Applied Superconductivity 2015 (EUCAS2015), France, Lyon, 2015 年 9 月
8. “Process potential of KOH flux method for very low temperature growth of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystal

and film"

Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi

European Conference on Applied Superconductivity 2015 (EUCAS2015), France, Lyon, 2015 年 9 月

9. "Low temperature fabrication of high- T_c REBa₂Cu₃O_y films by oxygen partial pressure controlled KOH flux method"

Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi

European Conference on Applied Superconductivity 2015 (EUCAS2015), France, Lyon, 2015 年 9 月

10. "Control of RE/Ba substitution by oxygen partial pressure for REBa₂Cu₃O_y phase using the molten KOH"

Ryota Okunishi, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Yugo Miyachi

European Conference on Applied Superconductivity 2015 (EUCAS2015), France, Lyon, 2015 年 9 月

11. "Low Temperature Liquid Phase Epitaxy of YBa₂Cu₃O_y Films by the Molten KOH Method"

Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi

International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2015, Hokkaido, 2015 年 9 月

12. "Fabrication of Low Temperature LPE-NdBa₂Cu₃O_y Films without Nd/Ba Substitution via Phase Decomposition Process"

Shuhei Funaki, Yugo Miyachi, Keisuke Soeda, Yasuji Yamada

29th International Symposium on Superconductivity 2016 (ISS2016), Tokyo, 2016 年 12 月

13. "Preparation of EuBa₂Cu₃O_{7-δ} Films Decomposed From EuBa₂Cu₄O₈ Films Deposited by Molten Hydroxide Method"

Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Keisuke Soeda, Yasuji Yamada

29th International Symposium on Superconductivity 2016 (ISS2016), Tokyo, 2016 年 12 月

14. "Fabrication of high T_c -NdBa₂Cu₃O_y film via phase transformation from stoichiometric NdBa₂Cu₄O₈ film"

Shuhei Funaki, Yugo Miyachi, Keisuke Soeda, Yasuji Yamada

1st Asian International Cryogenic Materials Conference (ICMC) and Cryogenics and

Superconductivity Society of Japan (CSSJ) 50th Anniversary Conference, Ishikawa, 2016 年 11 月

15. “Enhancement of superconducting properties in LPE-REBa₂Cu₃O_y films prepared by low temperature KOH flux method”
S. Funaki, Y. Miyachi, Y. Kojima, K. Soeda, Y. Yamada
2016 Applied Superconductivity Conference (ASC 2016), Colorado, USA, 2016 年 9 月
16. “A novel preparation method of EuBa₂Cu₃O_{7-δ} films by decomposing EuBa₂Cu₄O₈ films grown in low-temperature molten hydroxide”
Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Keisuke Soeda, Yasuji Yamada"
理工系グローバルリーダー育成プログラム招待講演, 東北師範大学, China, 2017 年 3 月
17. “Superconducting-Joint for REBCO coated conductors by low-temperature liquid phase growth reaction”
Shuhei Funaki, Yugo Miyachi, Yasuji Yamada, Jun-ichi Shimoyama
CCA2018 (Coated Conductors for Applications), Vienna, Oesterreich, 2018 年 9 月
18. “Superconducting-Joint for REBCO coated conductors by low-temperature reaction using KOH”
Shuhei Funaki, Yugo Miyachi, Yasuji Yamada
31st International Symposium on Superconductivity (ISS2018), Ibaraki, 2018 年 12 月