MgO 飽和 LPE プロセスを用いた二重構造希土類系高温超電導線材の作製^{*1}

保原 夏 朗 浅田 繁 信 Maxim Kuznetsov 泉 徹
Xin Yao 甲斐 正 彦 Christian Krauns 長谷川勝哉
中村 雄 一 和泉 輝 郎 塩 原 融

財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 9 (2001), pp. 799–802
© 2001 The Japan Institute of Metals

Development of Double Layered LPE Processing for High- T_c RE123 Coated Conductors using MgO Saturated System

Natsuro Hobara, Shigenobu Asada, Maxim Kuznetsov, Toru Izumi,
Xin Yao, Masahiko Kai, Christian Krauns, Katsuya Hasegawa,
Yuichi Nakamura, Teruo Izumi and Yuh Shiohara

Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 135–0062

In our study, we have developed coated conductors using the LPE (Liquid Phase Epitaxy) method. We found that MgO saturated solution can prevent the Metal solution reaction. It is also found that double LPE structured films on MgO crystals exhibit the T_c value of 90 K. We succeeded in producing a film consisting of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ by LPE growth on MgO buffer/Hastelloy. However, 1st LPE layer was unstable during the second LPE growth. Therefore, we discussed the thermodynamics about the LPE layer growth, and realized that the lower growth temperature is advantageous for the second LPE. Finally, we succeeded in producing the double LPE layer structure without meltback of the 1st layer.

(Received April 25, 2001; Accepted June 20, 2001)

Keywords: liquid phase epitaxy, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, superconductor

1. は じ め に

RE123 (RE は Y, Nd, Sm 等の希土類元素) 系超電導線材は開発が先行している Bi 系酸化物高温超電導線材の次の世代を担う線材として RE123 系次世代線材と呼ばれている。我々はこれまで超電導層の成長方法として LPE (Liquid Phase Epitaxy) 法を採用し次世代線材の開発を行っている¹⁾。LPE 法の利点としては 1 分間当たり $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の高速成長が可能であること、また膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えても $J_c > 5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の超電導特性が維持できるということである。しかし課題としては気相法と比べて高温 (約 1273 K) の溶液を用いる事から金属基板との溶液反応が挙げられる。

これまでに非磁性、高強度で基材に適している Hastelloy 金属基板と Ba–Cu–O 溶液との反応を抑制する方法として MgO 中間層 (MgO buffer/Hastelloy substrate) と Ba–Cu–O 溶液に MgO 粉末を過剰添加した MgO 飽和 Ba–Cu–O 溶液との組合せが有効である事を明らかにしている²⁾。しかしながら、MgO 飽和 Ba–Cu–O 溶液から成長した Y123 LPE 膜

には Mg が混在するために、本来 $T_c > 90\text{ K}$ の超電導特性を有している膜の T_c 特性は 60 K 程度に劣化することより MgO 飽和 LPE 膜上に更に一層 MgO を含まない Ba–Cu–O 溶液から LPE 層を成長させる必要がある²⁾。この二層 LPE 層の検証として MgO 単結晶を用いて超電導特性を測定した結果、 $T_c \sim 90\text{ K}$ を得る事に成功し、更にこの構造を金属基板上に適用した結果、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO buffer/Hastelloy を作製する事が出来た。しかし、第二 LPE 層の成膜時に第一 LPE 層の溶失等の不安定性が確認され、安定した二層 LPE 構造成長が困難であった。本研究では、第二 LPE 層の成長時における第一 LPE 層不安定の原因を調査し、LPE 層を安定成長させるための条件を明らかにする事を目的とする。

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE 成長

2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO

ハステロイ上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y/\text{MgO}$ 構造作製の不安定性の原因を確認するため、MgO 単結晶基板を用いて MgO 飽和 Ba–Cu–O 溶液と Ba–Cu–O 溶液からの LPE 成長を行い、それぞれの断面を観察した。

^{*} 2001 年 3 月 29 日日本金属学会春期大会において発表

基板は MgO 単結晶基板を用い、LPE 成長させるための種膜としてはフラッシュプラズマ法により種膜を約 1 μm 成膜した。Fig. 1 に実験方法を示す。Y₂O₃ 坩堝に Y₂BaCuO_x と Ba₃Cu₅O_x 粉末(150 g)を充填し約 1273 K に昇温して Ba-Cu-O 融液を得てから MgO 粉末を約 5 g 添加し、MgO 飽和 Ba-Cu-O 溶液とした。第一 LPE 層は液面温度を 1258 K に調整した MgO 飽和 Ba-Cu-O 溶液から YBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE 層を成長させた。LPE 成長させた基板は基板の一部を電子線微小領域分析(EPMA)にて断面観察を行い、残りの基板を用いて MgO 粉末を添加していない Ba-Cu-O 融液を用いて第二 LPE 層の YBa₂Cu₃O_y 成膜を行った。その後、同様に EPMA を用いて断面観察を行った。

2.2 YBa₂Cu₃O_y/YBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE 成長実験結果

Fig. 2 は第一 LPE 成膜後の断面 SEM 写真(a)、第二 LPE 成膜後の断面 SEM 写真(b)と EPMA マッピング(c)を示す。その結果、第一 LPE 成膜により MgO 単結晶上に 12 μm の YBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE 層が成長している事がわかる。その後の第二 LPE 成膜により LPE 層としては 17 μm 厚に成長している事が認められるが、EPMA による Mg 元素のマッピング像を見ると YBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE 層の厚さは約 5 μm に減少しており、第一 LPE 層が約 7 μm 溶解している事がわかった。これが二段 LPE 層成長における第一 LPE 層の不安定性を示している。そこで第二 LPE 成膜時における第一 LPE 層の溶解現象について熱力学的考察を行った。

2.3 第一 LPE 層の溶解現象

第二 LPE 成膜時における第一 LPE 層の溶解現象の反応式は、

であり、この反応の自由エネルギー変化 ΔG^{diss} は

$$\Delta G^{\text{diss}} = \Delta G^0_{\text{diss}} + RT \ln a_L \quad (1)$$

である。ここで、 ΔG^0_{diss} は溶解における標準生成自由エネルギー変化、 R はガス定数、 T は温度、 a_L は Ba-Cu-O 溶液へ溶解した状態での活量である。

ここで ΔG^0 は

$$\Delta G^0 = \Delta H^{\text{diss}} - T\Delta S^{\text{diss}} \quad (2)$$

であり、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H^{\text{diss}} - T\Delta S^{\text{diss}} + RT \ln a_L \\ &= \Delta H^{\text{diss}} + (-\Delta S^{\text{diss}} + R \ln a_L) T \end{aligned} \quad (3)$$

と表すことができる。

ここで ΔH^{diss} は融解エンタルピー変化、 ΔS^{diss} は溶解エントロピー変化である。

上述実験において第一層が溶解した事は式(3)において $\Delta G < 0$ を意味する。式(3)においての第一項のエンタルピー項は正であり、第二項の $(-\Delta S^{\text{diss}} + R \ln a_L) T$ が負である事より、第二項の温度 T を低くする事、すなわち第二 LPE 成膜時の成長温度を低温化する事が ΔG の負の絶対値を小さくし、溶解を抑制するものと考えられる。

Fig. 1 Experiment method of double LPE growth.

Fig. 2 Cross sectional view of 1st YBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE growth(a); cross sectional view of 2nd YBa₂Cu₃O_y LPE growth(b) and EPMA mapping(c).

3. 種々条件による二層 LPE 成長実験

3.1 種々条件による二層 LPE 成長実験

上述考察を基に、種々の条件により二段 LPE 構造の成長実験を行った。第一層の RE (希土類) 種に対する第二層 LPE 成膜時の RE 種と溶液組成および LPE 成長温度を Table 1 に示す。ここで、単に第二 LPE 層の成長温度を下げる条件では浮遊結晶の晶出が起り易くなる事等により成長条件としては好ましくない。そこで、包晶温度 T_p の異なる RE 種および Ba/Cu 溶液組成を用いて第二 LPE 層の成長温度の低温化を試みた。

第二 LPE 層の低温化をするために第二 LPE 層の RE を Y とし、Ba/Cu 溶液組成を 3/7 とした場合、Ba/Cu 溶液組成比 3/5 による LPE 成長温度約 1258 K に対して 1243 K まで低温化が可能となる。更に、Yb を添加すると Yb123 の包晶温度は 1219 K であるので³⁾、約 1219 K まで低温化が可能となる。そこで我々は、 Y_2O_3 坩堝内に敷いた Y_2BaCuO_5 粉末に Yb_2O_3 粉末を過飽和となるように添加し、その上に $Ba_3Cu_7O_x$ 粉末を敷いて昇温して $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_y$ LPE 成膜のための溶液を作製した。LPE 成長のための溶液表面温度を 1223 K、溶液底面温度を 1233 K に設定し LPE 成膜を行った。更にこの溶液から成長した $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_y$ LPE 膜の組成を ICP 分析により測定した。また、Table 2 に示す状態図研究より得られている RE 種による ΔH^{diss} 値の関係^{4,5)}を基に第一 LPE 層に Nd 系層を用いた場合も検討を行った。実験 2.1 の $YBa_2Cu_3O_y/YBa_2(Cu, Mg)_3O_y$ LPE 成長実験と同様に MgO 単結晶基板を用いて、MgO 飽和 LPE 溶液に着液させて第一 LPE 層を成長させ、その一部を EPMA にて断面 SEM 観察を行い、残りの試料を MgO の入っていない Ba-Cu-O 溶液に着液させて LPE 成長を行い、その一部を EPMA 断面観察し、残った試料で超電導特性評価を SQUID を用いて行った。

3.2 種々条件による二層 LPE 成長実験結果

Table 3 は各サンプルの第二 LPE 層成膜後のメルトバックを EPMA を用いて観察した結果をまとめたものである。2.2 で述べた通り第一 LPE 層に Y123 相で第二 LPE 層にも Y123 相を配した組合せでは 7 μm の第一 LPE 層のメルトバ

ックを確認したのに対して、第一 LPE 層は同様の Y123 相であっても、第二 LPE 層として Y, Yb123 相とし、Ba/Cu 組成比 3/7 の組合せを用いて得られた結果においては、EPMA マッピングの結果、第一 LPE 層の溶解はほとんど確認されなかった。また、第一 LPE 層に Y より包晶温度の高い Nd 系を配した場合においても同様にメルトバックは確認できなかった。更に第一 LPE 層に Nd 系、第二 LPE 層を低温化した組合せ (Y, Yb および Y, Ba/Cu = 3/7) においてもメルトバックは確認できなかった。この第二 LPE 層の組成を ICP 分析により測定した結果、 $Y_{0.625}Yb_{0.375}Ba_2Cu_3O_y$ であった。Fig. 3 は $YBa_2Cu_3O_y$ LPE/NdBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE/MgO の EPMA 断面観察結果である。SEM および EPMA マッピング像より第一 LPE 層厚さに変化が見られずメルト

Table 1 Growth condition of double LPE layer.

1st LPE layer	2nd LPE layer	
RE123	RE123 (Ba/Cu ratio)	T_g , K
Y	Y (Ba/Cu = 3/5)	1258
Y	Y, Yb (Ba/Cu = 3/7)	1223
Nd	Y (Ba/Cu = 3/5)	1273
Nd	Y, Yb (Ba/Cu = 3/7)	1223
Nd	Y (Ba/Cu = 3/7)	1243

Table 2 ΔH^{diss} values of different RE123^{3,4)}.

	ΔH^{diss} kJ·mol ⁻¹
Nd	28.2
Sm	26.5
Y	24.1

Table 3 Meltback value of double layered LPE sample.

1st LPE layer	2nd LPE layer		Melt back value, μm
RE123	REBa/Cu ratio)	T_g , K	
Y	Y (3/5)	1258	7
Y	Y, Yb (3/7)	1223	0~1
Nd	Y (3/5)	1273	0~1
Nd	Y, Yb (3/7)	1223	0~1
Nd	Y (3/7)	1243	0~1

Fig. 3 Cross sectional view of 1st NdBa₂(Cu, Mg)₃O_y LPE growth (a); cross sectional view of 2nd YBa₂Cu₃O_y LPE growth (b) and EPMA mapping (c).

Fig. 4 T_c characteristics for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{NdBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO.

バックを抑制していることがわかる。更に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{NdBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO の超電導特性について臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c を測定した。Fig. 4 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{NdBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO を四端子法で測定した臨界温度 T_c である。また、Fig. 5 は SQUID を用いて測定した臨界電流密度 J_c の磁場依存性の結果である。ここで J_c 値にピーク効果が見られるが、このピーク効果については酸素濃度の空間的揺らぎによるもの⁶⁾等が報告されているが、今回の結果についてはまだわかっていない。以上の測定結果より、臨界温度 T_c で 90 K、臨界電流密度 J_c は 77 K 自己磁場で $0.78 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ を確認した。

4. 結 言

MgO 飽和溶液を用いた二層 LPE 超電導体において第二 LPE 層成膜時の第一 LPE 層の溶解現象が確認された。これが不安定性の原因であると考えられた。

第一 LPE 層の溶解現象について熱力学的考察を行った結果、第二 LPE 層成膜時の温度を第一 LPE 層成膜温度よりも低温化すること、また、RE123 の高包晶点材料を第一 LPE 層に使用するため RE の種類を変えること、これらが溶解抑制に有効である事が示唆された。更に実験により RE の選択および第二 LPE 成長温度を低温化する事で第一 LPE 層のメルトバックを抑制し、二層 LPE 構造を再現良く

Fig. 5 J_c characteristics for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{NdBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO.

得る事が出来た。メルトバックを抑制した試料のうち $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ LPE/ $\text{NdBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE/MgO について四端子法により測定した結果、 $T_c = 90 \text{ K}$ 、また SQUID による臨界電流密度は 77 K、自己磁場で $J_c = 0.78 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ を得た。

本研究は、超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

文 献

- 1) Y. Shiohara and N. Hobara: Phys. C **341** (2000) 2521-2524.
- 2) N. Hobara, K. Kakimoto, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: J. Japan Inst. Metals **64** No.9 (2000) 727-730.
- 3) K. Osamura, S. Sato, W. Zhang and T. Kizu: Phys. C **185-189** (1991) 589-590.
- 4) M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara and T. Umeda: Phys. C **275** (1997) 127-134.
- 5) Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada and Y. Shiohara: Z. Phys. B **96** (1994) 207-212.
- 6) M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larvaletier: Nature **346** (1990) 332.