

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02682

研究課題名（和文）革新的機能性酸化物の創成に向けたヒエラルキカル物質科学の構築

研究課題名（英文）Construction of Hierarchical Materials Science for Creation of Innovative Functional Oxides

研究代表者

一野 祐亮 (Ichino, Yusuke)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：90377812

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、超伝導など機能性酸化物のナノ構造制御による機能性向上（ナノ階層）と機能性を維持したままの体積増大技術（マイクロ階層）の開発を目的とした。特に、REBCO超伝導体をエピタキシャル成長させ、基板から自立させる技術を開発した。ナノ階層としてパルスレーザー蒸着法を用いて、RE123のエピタキシャル成長を行った。マイクロ階層では、可溶性のNaCl基板あるいは水溶性酸化物Ba3Al2O6中間層を用いて、基板から機能性酸化物薄膜を剥離し、それらをスタックすることで体積の増大を目指した。しかし、YBCOのエピタキシャル成長条件にさらされるとBAOが水溶性を失う可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義としては、YBCO自立薄膜の作製を実現することで、従来困難であった高性能かつ自立膜のスタックによって十分な体積が得られる点が挙げられる。特に、水溶性犠牲層を用いた剥離技術は、他の機能性酸化物への展開も可能性であり、そのメカニズム解明は学術的に意義深い。社会的意義としては、YBCO自立薄膜をスタックした擬似バルクは、従来のバルク材料に比べて臨界電流密度が高いため、より小型かつ安価な液体窒素で動作する高効率なフライホイールやNMRなどの応用が期待される点が挙げられる。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on functional oxide materials, specifically RE123 superconductors, aiming to improve their properties through nanostructure control. However, thin-film technology has limitations in achieving sufficient volume for various applications. The goal is to develop a high critical current density, strong magnetic field generating pseudo-superconducting bulk magnet. The study was divided into "nano-class" and "micro-class" studies. In the nano-class, the Pulse Laser Deposition (PLD) method was used for epitaxial growth of RE123 thin films. In the micro-class, the aim was to increase the thickness of the film while maintaining the excellent functionality obtained at the nano-class. The study results showed that it was challenging to grow YBCO epitaxial thin films on water-soluble Ba3Al2O6 (BAO) intermediate layers due to high-temperature reactions. The study also found that the BAO loses its water solubility when exposed to the epitaxial growth conditions of YBCO.

研究分野：機能性酸化物工学

キーワード：超伝導 薄膜 結晶成長 エピタキシャル成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機能性酸化物(超伝導、熱電変換)は、ナノ構造を制御した薄膜において機能性を大幅に向上させることができる。しかし、様々な応用において十分な体積を得るには、薄膜技術では限界がある。例えば、従来の熱電変換材料では、薄膜の断面積がバルク材料と比べて格段に小さいため抵抗が大きくなってしまい、熱-電気エネルギー変換には適さないという問題がある。また、REBa₂Cu₃O_y (RE123, RE=希土類)酸化物超伝導体においても、超伝導モーター・発電機、フライホイール軸受け、超伝導アンジュレーターなどの強電応用や、NMR などの高分子構造解析や創薬応用には、バルク材料など比較的大きな体積を持った超伝導体を用いた研究開発が進められてきた。

機能性酸化物材料における熱電変換性能や超伝導特性を向上させるためにはナノレベルの組織制御が必要である。なおかつ、結晶構造に起因する物理的異方性を持つため、結晶方位を揃えなければ十分な電気的性能を発揮できない。単結晶育成技術を用いれば結晶方位を揃えた比較的大型の結晶を得ることができる。しかし、機能性酸化物においてナノ組織制御を単結晶育成法で行うことは非常に困難であるため、現状では体積の小さな薄膜形状の材料開発に留まっている。したがって、機能性酸化物にはナノサイズの組織制御からマイクロスケールまで、階層的な物質科学が求められている。

2. 研究の目的

本研究では特に RE123 超伝導体に着目し、臨界電流密度が高い強磁場発生疑似超伝導バルク磁石を実現することを将来的な目的としている。そのために、液体窒素よりも高い臨界温度(T_c)を持つ RE123 超伝導体をエピタキシャル成長させ、基板から自立させる技術開発を目標とした。具体的には、水溶性のある基板や中間層の上に RE123 超伝導エピタキシャル薄膜を作製し、その後、基板・中間層を除去することで、RE123 エピタキシャル膜 (RE123 自立膜) のみを得ることを目指した。最終的には、RE123 自立膜を積層させることでナノ組織制御され、かつ体積が大きな RE123 疑似バルクを得る技術開発を行う。

3. 研究の方法

本研究では、「ナノ階層」と「マイクロ階層」に分けて研究を行った。以下にそれぞれの階層における研究方法について説明する。

(1) ナノ階層

パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて、機能性酸化物(主に RE123 超伝導体)のナノレベルでのエピタキシャル成長を行った。これにより、粒界が除去され、電気特性の低下が抑制される。また、自己組織化や超格子構造などのナノ組織制御技術を用いて機能性を向上させることも可能である。さらに、大面積ナノ組織制御技術を開発し、大面積化が機能性や均一性に与える影響を評価した。

(2) マイクロ階層

ナノ階層で得られた優れた機能性を維持したまま、膜厚を厚くする技術開発を行った。本研究では、可溶性の NaCl 基板あるいは水溶性酸化物 Ba₃Al₂O₆ (BAO) 中間層を用いることで、基板から機能性酸化物薄膜を剥離し、それらをスタックすることで体積の増大を目指した。

4. 研究成果

(1) 水溶性 NaCl 単結晶基板上への RE123 エピタキシャル超伝導薄膜の作製

水溶性基板である NaCl 単結晶基板上に YBCO 超伝導薄膜をエピタキシャル成長させるための基礎検討を行った。YBCO 薄膜を NaCl 基板上に作製するため、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いて様々な条件で成膜実験を行った。その結果、YBCO 薄膜をエピタキシャル成長させるために必要な 700 以上の高温下では、NaCl 基板の軟化や YBCO との反応が起こり、エピタキシャル成長が困難であることがわかった。そこで、NaCl と YBCO の反応を抑えるために、緩衝層として Au をエピタキシャル成長させることを試みた。その結果、500 の温度において、NaCl 上にエピタキシャル成長した Au 薄膜を得ることができた(図 1)。この Au 緩衝層上に YBCO

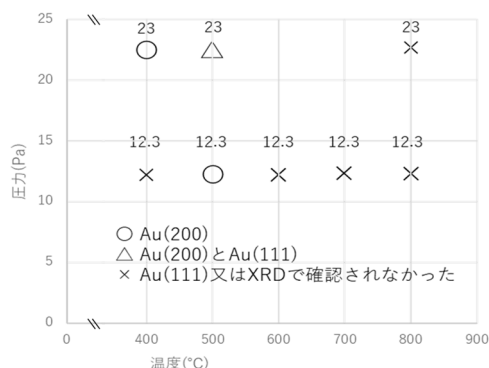


図 1 NaCl 単結晶基板上 Au 薄膜の成膜時ヒーター温度と酸素圧力に対する X 線回折結果。

を成膜したが、十分な品質のエピタキシャル膜は得られなかった。

そこで、YBCO よりも比較的低い温度でエピタキシャル成長すると報告されている YbBCO 超伝導体のエピタキシャル薄膜を作製した。結果として、PLD 法を用いて、基板温度 400 ~ 700 の条件で YbBCO 薄膜を作製したが、十分な品質のエピタキシャル薄膜は得られなかった。次に、YbBCO よりもさらに低い温度で作製できると報告されている MgB_2 超伝導膜を Au/NaCl 基板上に作製した。室温で MgB_2 超伝導膜を作製し、その後 400 で熱処理を加えることで MgB_2 の結晶化を試みたが、 MgB_2 は結晶化せず、超伝導転移も確認されなかった。

(2) 水溶性 BAO 中間層上への RE123 エピタキシャル超伝導薄膜の作製

水溶性基板とは異なるアプローチとして、 $SrTiO_3$ (STO) 単結晶基板上に水溶性の中間層である BAO エピタキシャル薄膜を作製し、その上に YBCO 薄膜をエピタキシャル成長させ、この積層試料を純水に浸漬することで BAO 層が除去される。これによって自立した YBCO エピタキシャル膜を得ることを試みた。

まずは BAO エピタキシャル薄膜を得るために PLD 法を用いて様々な成膜条件において成膜を行った。その結果、図 2 の条件で BAO エピタキシャル膜が得られた。また、これらの試料は純水浸漬で速やかに水溶することを確認した。次に、BAO/STO の上に YBCO がエピタキシャル成長する成膜条件の探索を行った。その結果、ヒーター温度 800°C、酸素圧力 53.3 Pa の条件で YBCO をエピタキシャル成長させることができた。

次に YBCO/BAO/STO 試料から YBCO 層のみを剥離する実験を行った結果、再現性良く YBCO を剥離することができなかった。YBCO 層の剥離が困難であった原因として、YBCO と BAO が界面で反応し、水に溶けない層(例えば $BaAl_2O_4$)が生成した可能性や、YBCO のエピタキシャル成長条件にさらされると BAO が水溶性を失う可能性が考えられる。

(3) YBCO/BAO 界面に着目した積層構造

YBCO 層の剥離が困難であった原因を究明するために、YBCO と BAO の間に LaO_3 (LAO) 層を挟んだ YBCO/LAO/BAO/STO 試料を作製し、剥離実験を行った。その結果、LAO 層を挟んでも YBCO 層の剥離性の向上は見られなかった。さらに、この積層構造では YBCO のエピタキシャル成長も見られなかった。比較実験として、LAO/BAO/STO 試料を作製し剥離実験を行ったところ、問題なく剥離できた。このことから、LAO/BAO 界面では水に溶けない層は生成していないと考えられる。以上から剥離を阻害する要因は YBCO のエピタキシャル成長条件にさらされると BAO が水溶性を失う可能性が高いと考えられる。

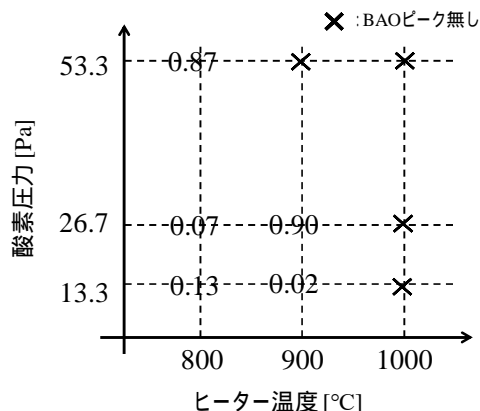


図 2 $SrTiO_3$ 単結晶基板上 BAO 薄膜の成膜時ヒーター温度と酸素圧力に対する X 線回折結果。図中の数字は STO 200 ピークに対する BAO 008 の相対ピーク強度。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yasuda Kento, Ito Tomohiro, Yoshida Yutaka, Ichino Yusuke, Tsuchiya Yuji	4. 巻 140
2. 論文標題 Liquid Phase Stabilization and Superconducting Properties by Adding Ag to SmBa ₂ Cu ₃ O _y Coated Conductors Fabricated by Vapor-Liquid-Solid Growth Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 247 ~ 252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejfms.140.247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ichino Yusuke, Sato Shun, Tsuchiya Yuji, Yoshida Yutaka	4. 巻 575
2. 論文標題 Effect on SmBa ₂ Cu ₃ O films of lattice strain induced by BaHfO ₃ nanorods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physica C: Superconductivity and its Applications	6. 最初と最後の頁 1353692 ~ 1353692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physc.2020.1353692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 一野祐亮, 佐藤航, 土屋雄司, 吉田隆	4. 巻 55
2. 論文標題 基板自己加熱方式によるPulsed Laser Deposition 法を用いたYBa ₂ Cu ₃ O _y の厚膜化及び磁場中超伝導特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 低温工学	6. 最初と最後の頁 348-356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ichino Yusuke, Tsuchiya Yuji, Yoshida Yutaka	4. 巻 1
2. 論文標題 Crystal Growth Simulation of BMO Nanorods in BMO-Doped REBCO Films with Seed layers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1 ~ 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2021.3067437	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 長田智樹、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 パルスレーザー堆積法におけるレーザーアブレーションブルームの形状測定
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有田知徳、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 VLS成長法におけるREBCO薄膜の成長形態のシミュレーション
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本満敏、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 高密度な直線的 BaHfO ₃ ナノロッドを旨とした Nd:YAG-PLD 法による YBCO 薄膜作製プロセスの開発
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂倉忠大、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 複数種類のREBCOで構成されたNd:YAGレーザー法による超伝導薄膜の作製と超伝導特性の評価
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山航平、石塚敬太、一野祐亮、清家善之、森竜雄
2. 発表標題 Nd:YAG レーザーを用いた金属テープ上への YBCO 超伝導エピタキシャル膜の作製に関する研究
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂倉忠大、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 混晶REBCO超伝導薄膜のNd:YAG-PLD法による作製と超伝導特性の評価
3. 学会等名 電子情報通信学会OME研究会・電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石塚敬太、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 大面積均一化YBCO 超伝導エピタキシャル薄膜の作製技術開発
3. 学会等名 電子情報通信学会OME研究会・電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大山航平、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 Nd:YAG レーザーを用いたPLD法によるIBADテープ上へのYBCOエピタキシャル薄膜の作製に関する研究
3. 学会等名 電子情報通信学会OME研究会・電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋本満敏、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 高密度な直線的BaHfO ₃ ナノロッドを導入したYBCO薄膜の成膜プロセス及び超伝導特性の評価
3. 学会等名 電子情報通信学会OME研究会・電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 一野祐亮、森竜雄、清家善之
2. 発表標題 液相介在型薄膜結晶成長法を用いた酸化物超伝導薄膜作製時における不純物絶縁体の自己組織化挙動のシミュレーション
3. 学会等名 電子情報通信学会OME研究会・電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎春太郎、長田智樹、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 デブスカメラによるブルーム高さモニタリング及びその場高さ制御
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎春太郎、長田智樹、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 PLD法で作製したYBCO薄膜の組成変化に対するレーザーブルーム像の変化
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 有田知徳、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 BaMO3添加VLS-REBa2Cu3Oy膜のシミュレーションと組成偏析
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Arita, Y. Ichino, Y. Yoshida
2. 発表標題 Growth mechanism of BaMO3-doped REBa2Cu3Oy thin films by Vapor-Liquid-Solid technique simulated by Monte Carlo simulation
3. 学会等名 The 35th International Symposium on Superconductivity (ISS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Osada, Y. Ichino, Y. Yoshida
2. 発表標題 Geometry measurement of an ablation plasma in the pulsed laser deposition method and effective investigation for using Bayesian optimization
3. 学会等名 The 35th International Symposium on Superconductivity (ISS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一野祐亮、清家善之、森竜雄、江原大貴、土屋雄司、吉田隆
2. 発表標題 モンテカルロ法を用いたREBCO薄膜のVLS成長シミュレーション
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会、ハイブリッド、23a-D215-5、2022年3月22日-26日 (オーラル)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本満敏、清家善之、森竜雄、一野祐亮
2. 発表標題 高密度な直線的BaHfO ₃ ナノロッドを目指したYBCO薄膜作製プロセスの開発
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会、ハイブリッド、22a-P05-9、2022年3月22日-26日 (ポスター)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一野祐亮、曾根功起、宮野泰成、清家善之、森竜雄
2. 発表標題 REBCO自立超伝導膜を目指した水溶性NaCl基板上へのAuバッファ層の作製
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会 12p-N402-9、ハイブリッド、2021年9月10日-13日 (オーラル)、2021年9月21日-23日 (ポスター)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊東智寛、坂井佑輔、土屋雄司、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 結晶配向性の異なるREBa ₂ Cu ₃ O _y 線材の酸素アニール中抵抗率測定による酸素拡散速度の検討
3. 学会等名 2021年度第101回春季低温工学・超電導学会研究発表会、2B-a07、タワーホール船堀、東京、2021年5月19-21日 (Webオーラル)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山村太貴、土屋雄司、一野祐亮、吉田隆、一瀬中
2. 発表標題 基板自己抵抗加熱方式を用いて作製したBaHfO ₃ 添加YBa ₂ Cu ₃ O _y 線材における磁束ピンニング特性
3. 学会等名 2021年度第101回春季低温工学・超電導学会研究発表会、2B-a08、タワーホール船堀、東京、2021年5月19-21日 (Webオーラル)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Ichino, Y. Tsuchiya, Y. Yoshida
2. 発表標題 Crystal growth simulation on BMO nanorods growth in BMO doped REBCO films with seed layers
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2020, Wk1M0r3A-03, Oct. 24-Nov. 7, virtual conference (oral) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yamamoto, Y. Tsuchiya, Y. Ichino, Y. Yoshida
2. 発表標題 Improvement of flux pinning force density characteristics of BaHfO ₃ -doped SmBa ₂ Cu ₃ O _y films annealed at various temperatures
3. 学会等名 33th International Symposium on Superconductivity 2020, WB4-2, Dec. 1-2, 2020,online and Tsukuba (oral) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Mizuno, Y. Tsuchiya, Y. Ichino, A. Ichinose, Y. Yoshida
2. 発表標題 Asymmetric Critical Current in YBa ₂ Cu ₃ O _y Coated Conductors with a PrBa ₂ Cu ₃ O _y Buffer Layer
3. 学会等名 33th International Symposium on Superconductivity 2020, WB4-3, Dec. 1-2, 2020,online and Tsukuba (oral) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土屋雄司、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 BaHfO ₃ 添加SmBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜における面内磁場下の臨界電流非対称性の磁場温度依存性
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会 8a-Z27-3、オンライン、2020年9月8日-11日 (オーラル)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一野祐亮、張雪原、土屋雄司、吉田隆
2. 発表標題 3D-TDGLシミュレーションによる表面ラフネスがJcの非対称性に与える影響
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会 8a-Z27-5、オンライン、2020年9月8日-11日 (オーラル)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一野祐亮、佐藤航、中村祐介、土屋雄司、吉田隆
2. 発表標題 基板自己加熱方式によるPulsed Laser Deposition法を用いたYBa ₂ Cu ₃ O _y +BaHfO ₃ 厚膜線材の作製と評価
3. 学会等名 2020年度第100回春季低温工学・超電導学会研究発表会、1P-p11、京都大学吉田キャンパス、京都、2020年12月8-10日 (ポスター)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土屋雄司、松坂陣、一野祐亮、吉田隆淡路智
2. 発表標題 表面レーザー加熱法を用いて作製した厚膜YBa ₂ Cu ₃ O _y 線材の磁場中超伝導特性
3. 学会等名 2020年度第100回春季低温工学・超電導学会研究発表会、1P-p12、京都大学吉田キャンパス、京都、2020年12月8-10日 (ポスター)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田寛之、土屋雄司、一野祐亮、吉田隆
2. 発表標題 HTSコイルのクエンチ保護に向けた金属-絶縁体転移酸化物によるターン間絶縁の基礎検討
3. 学会等名 2020年度第100回春季低温工学・超電導学会研究発表会、3A-a01、京都大学吉田キャンパス、京都、2020年12月8-10日 (オーラル)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日比野拓、土屋雄司、吉田隆、一野祐亮、高橋誠、田橋正浩、木内勝
2. 発表標題 フォスフリーケーブル応用に向けたReel-to-Reel PLD法により作製したBaHfO3添加YBa2Cu3Oy厚膜線材の縦磁場中超伝導特
3. 学会等名 2020年度第100回春季低温工学・超電導学会研究発表会、3B-a06、京都大学吉田キャンパス、京都、2020年12月8-10日（オーラル）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神谷和輝、一野祐亮、土屋雄司、吉田隆
2. 発表標題 配向度の異なる金属基板上YBa2Cu3Oy膜へのCa添加果に関する研究
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会 17p-Z21-1、オンライン、2021年3月16日-19日（オーラル）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉田 隆 (Yoshida Yutaka) (20314049)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------