

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 21 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870382

研究課題名(和文)低温フラックス法を用いた高性能・低コスト超伝導膜の創製

研究課題名(英文) Fabrication of high-performance and low-cost superconducting film by using low-temperature flux method

研究代表者

船木 修平 (FUNAKI, Shuhei)

島根大学・総合理工学研究科・助教

研究者番号：00602880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物高温超伝導体の中でマグネット応用が期待されている、RE-Ba-Cu-O系超伝導膜の作製温度の低温下、及び磁束ピンニングセンターの高密度化を試みた。KOHフラックス法を用いて原料や酸素濃度を制御することで、REBa₂Cu₄O₈ (RE124)及びREBa₂Cu₃O_y (RE123)の作り分けに成功し、ともに500℃程度まで作製温度の低温化が可能となった。また、あらかじめRE124膜を低温で作製し、それに熱処理を加えることで極めて高品質なRE123膜が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：I investigated the lowering of fabrication temperature and enhancing of magnetic flux pinning center for RE-Ba-Cu-O based High Temperature Superconducting film, which is expected to magnetic application. We succeeded in the fabrication of REBa₂Cu₄O₈ (RE124) and REBa₂Cu₃O_y (RE123) films selectively by changing of starting materials and oxygen partial pressure via KOH flux method under 500℃. Furthermore, it found that the ultrahigh performance RE123 film is easily obtainable from post-annealing process for low-temperature fabricated RE124 phase.

研究分野：超伝導工学

キーワード：REBCOの低温成膜 REBCOの高品質化 REBCOの液相成長 REBCOの相変態

1. 研究開始当初の背景

(1) 超伝導技術は地球温暖化緩和策の一つである省エネルギー技術であり、環境負荷の低減とエネルギー資源の有効利用の2つの目的を効率的かつ効果的に達成でき、多様な分野におけるエネルギー高効率利用に資すると期待されている。REBa₂Cu₃O_y (RE123)を初めとした銅酸化物高温超伝導体は、材料コストは高いが、超伝導状態になる温度(臨界温度)が高く、冷媒に安価な液体窒素を用いることができるため冷却コストの低減が可能である。しかしながら、実際にRE123を超伝導線材に応用する場合、線材強度を高めるために金属テープ上にRE123薄膜を成膜しなければならず、作製時の高い温度(～900℃)に起因した金属テープからの不純物原子の拡散によって超伝導特性が劣化するという欠点があるため、作製温度の低温化が必要不可欠とされている。

(2) これまで私は、溶剤(フラックス)に水酸化カリウム溶液を用いたKOHフラックス法という手法を提案し、通常の気相法などで成膜されるRE123に比べ約300℃低い温度でREBa₂Cu₃O₈ (RE124)という銅酸化物高温超伝導膜の作製に成功してきた。この手法は溶液中で結晶成長させるため、結晶性に優れた膜を作製できることに加え、低温かつ高速で膜を得られることから製造コストの低減も可能とする。しかしながら、RE124はRE123に比べ臨界温度が10℃程度低いことから、同手法でRE123膜を作製できれば、応用に向けた研究が大きく躍進するものと考えられる。

2. 研究の目的

(1) 応用上、簡便な装置で作製手法を確立することが必要不可欠であるので、特殊な装置を用いずにRE123膜が得られる作製条件を明らかにする。

(2) KOHフラックス法で作製したRE123膜の磁場中超伝導特性向上のために、膜中における不純物の形成、及び形状コントロールの方法について明らかにする。

3. 研究の方法

(1) KOHフラックス法を用いたRE123膜の作製条件の検討

一般にRE-Ba-Cu-O超伝導体は還元雰囲気中で熱処理することで、RE124相からRE123相に相変態することから、本研究ではRE123膜を得るために窒素気流中で作製を行った。また、酸素濃度がRE123相の生成温度にどのような影響を及ぼすか明らかにするために、様々な酸素分圧の窒素ガスを用いて作製を試みた。また、RE123はREのイオン半径が大きくなるにつれて臨界温度が上昇し、Nd123はY123に比べて数K高いことが知られている。この数Kの臨界温度の差で実用磁場が大幅に上昇するため、本研究では、より簡便な

環境である大気中でNd123の作製を試みた。

(2) RE123膜中で磁束ピンニングセンターとなる、ナノサイズ不純物の形成

比較的臨界温度が高いEuやNdを用いたRE123中にピンニングセンターを形成するため、あらかじめRE124膜を作製し、それをRE123に相変態させることで、RE123中に余剰なCuを析出することを試みた。

4. 研究成果

(1) KOHフラックス法を用いたRE123膜の作製条件の検討

酸素分圧制御によるY123膜の作製

図1に、作製時の酸素分圧及び温度に対する、Y-Ba-Cu-O系超伝導粉末試料のp-T相図

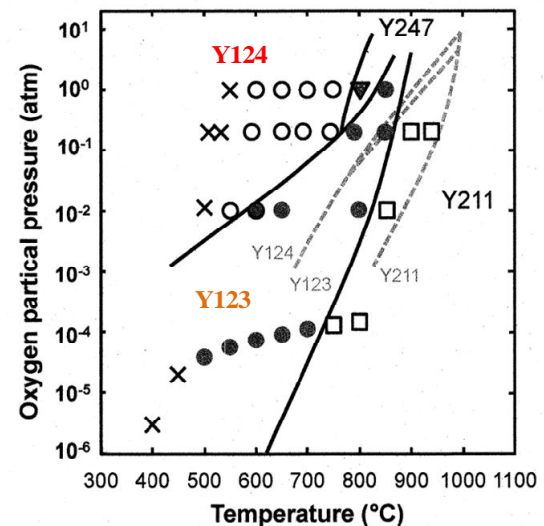


図1 酸素分圧及び温度に対するY-Ba-Cu-O系超伝導粉末試料のp-T相図

を示す。高温・低酸素分圧であるほどY123相が、低温・高酸素分圧であるほどY124相が安定して生成されることが分かった。さらに、これまで固相反応で得られてきたY-Ba-Cu-O系超伝導体のp-T相図(図中の破線)に比べ、KOHフラックス法で得られる相は低温・低酸素分圧側にシフトしていることが明らかとなった。この結果から、同じ作製温度でも、酸素分圧を低下させることで、Y124よりも高い超伝導特性を有するY123を成膜可能と推察し、低酸素分圧下でKOHフラックス法を用いたY123膜の成膜を試みた。図2に作製したY123膜のXRD 2θ-回折パターンを示す。図より、低酸素分圧下で作製することで、500℃の低温下でも配向したY123膜を得ることに成功した。さらに、面内配向性も有していることが確認され、超伝導電流パスが阻害されない2軸配向したY123膜であることが明らかとなった。また、低温で作製したこれらの膜は、高品質なRE123膜でよくみられるスパイラルモードで成長し、90K以上の臨界温度を示した。以上の結果から、KOHフラックス法を低酸素雰囲気中で用いることにより、高品質なY123相を直接低

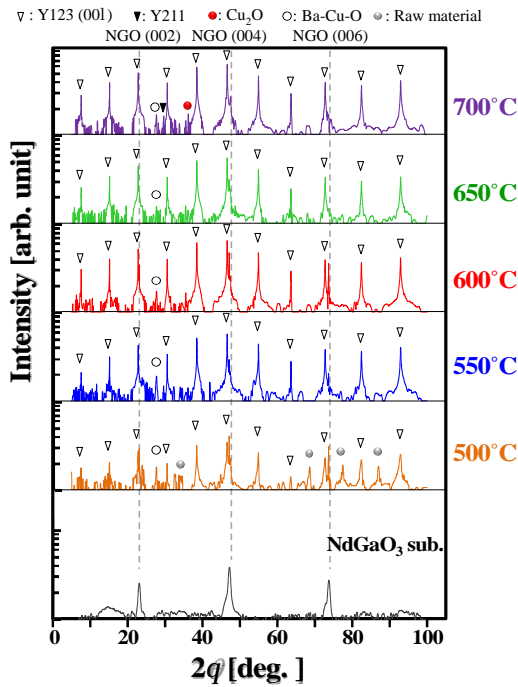


図 2 Y123 膜の XRD 2 - 回折パターン

温成膜できることが明らかとなった。

原料変更による大気中における Eu123 の作製

図 3 に作製した Nd123 膜の XRD 2 - 回折パターンを示す。図より, Nd を用いることで, 大気中においても 425°C の低温下で配向した Nd123 膜を得ることに成功した。しかしながら, 作製温度の低温化に伴い臨界温度が著しく低下した。結晶格子軸長などの評価から, 臨界温度低下の原因は Nd/Ba 置換によるものと考えられ, 高品質な Nd123 相の直接低温成膜は困難であることが明らかとなった。

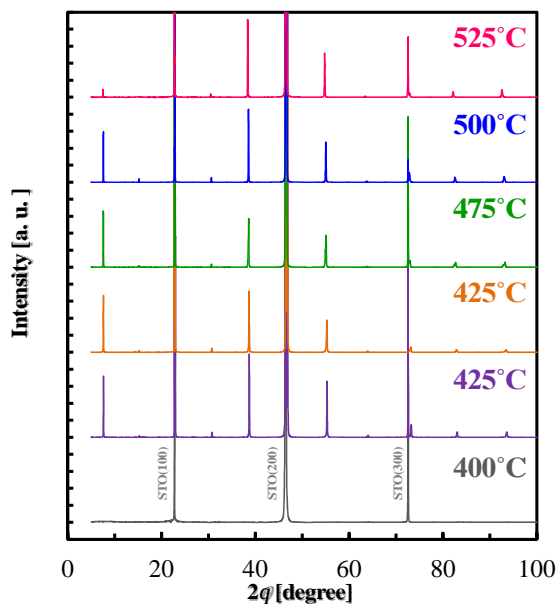


図 3 Nd123 膜の XRD 2 - 回折パターン

(2) RE123 膜中で磁束ピンニングセンターとなる, ナノサイズ不純物の形成

(1) において, イオン半径の大きな RE を用いた高品質な RE123 の直接成膜は困難であることが分かった。しかしながら, KOH フラックス法の特徴は「低温成膜」だけでなく, 通常不可能であった「RE124 相の成膜」である。なお, この RE124 はその結晶構造に由来して RE/Ba 置換を生じにくいと考えられる。これらのことから, KOH フラックス法の長所を最大限に活かすべく, RE/Ba 置換の少ない RE124 膜を作製し, 後熱処理による相変態過程を経て, RE/Ba 置換の少ない RE123 膜を得ることを試みた。そして, RE124 相から RE123 相に変態した際に余剰となる Cu を膜内部に分散させピンニングセンターとして有効利用できないか検証した。

これまでの研究によって, Ba 原料の種類により Eu123 相, Eu124 相が低温下で選択的に生成されることが分かっていたため, まずは Eu124 相を低温成膜し, その後, $pO_2 = 10^{-4}$ atm の雰囲気中において 650°C 以下で熱処理することで Eu123 相へ相変態させた。これらの試料の XRD 2 - パターンを図 4 に示す。図が

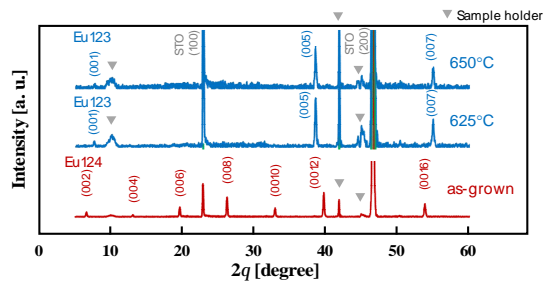


図 4 Eu124 膜, 及び熱処理による相変態後の Eu123 膜の XRD 2 - 回折パターン

ら分かるように, Eu124 相が配向を維持したまま全て Eu123 相に変態した。なお図では示さないが, これらの膜は全て 2 軸配向であることを確認している。また, これらの膜における電気抵抗の温度依存性 ($R-T$ 特性, 図 5) から, 相変態を経て得られた Eu123 膜は,

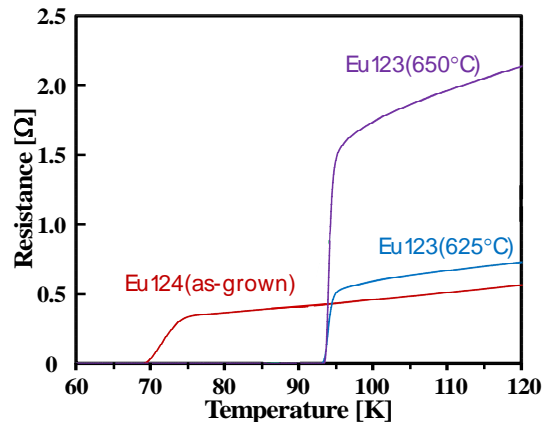


図 5 Eu124 膜, 及び熱処理による相変態後の Eu123 膜の $R-T$ 特性

Eu/Ba 置換は皆無である非常に高い臨界温度 = 93.3 K を有することが分かった。これらの結果から、KOH フラックス法の長所を活かして RE/Ba 置換の少ない RE124 膜の作製し、それを RE123 膜に相変態させることで、全工程が 625 °C 以下の低温環境で、極めて高品質な RE123 膜を作製することに成功した。

また、図 6 に示す相変態前後の組成マッピング像から、変態前に均一に分散していた Cu 元素が、変態後に数 μm の範囲で多量に偏析していることが確認された。さらに、装置の分解能以下の 20 nm 程度の析出物も観察できたことから、これらの不純物が RE123 中のピンニングセンターとなることが期待される。

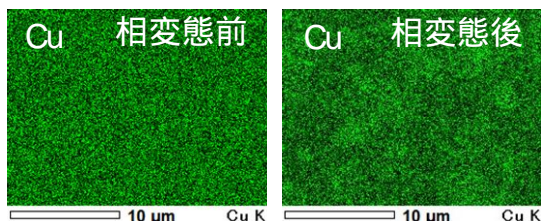


図 6 相変態前後の Cu 元素マッピング像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, Low-Temperature Fabrication of Nd123 Epitaxial Films by KOH Flux Method Under Ambient Pressure, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 査読有, Vol. 26, 2016, pp. 7201404
DOI: 10.1109/TASC.2016.2549050

Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, Low temperature liquid phase epitaxy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by the molten KOH method, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 2016, pp. 04EJ13
DOI: 10.7567/JJAP.55.04EJ13

Y. Yamada, S. Funaki, F. Nakayama, Phase control and growth of Y123 and Y124 crystals below 600 °C by molten KOH flux, Physica C, 査読有, Vol. 512, 2015, pp. 28-31
DOI: 10.1016/j.physc.2015.02.008

S. Funaki, Y. Yamada, Y. Miyachi, R. Okunishi, 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, Physics Procedia, 査読有, Vol. 65, 2015, pp. 125-128

DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.162

Y. Miyachi, S. Funaki, Y. Yamada, Fabrication of *c*-axis Oriented Epitaxial $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Films on SrTiO_3 (100) Substrate by Molten Hydroxide Method at 450 °C, Physics Procedia, 査読有, Vol. 65, 2015, pp. 129-132
DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.163

Y. Yamada, S. Funaki, F. Nakayama, R. Okunishi, Y. Miyachi, Liquid Phase Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at Low Temperatures Using KOH FLUX, Physics Procedia, 査読有, Vol. 58, 2014, pp. 50-53
DOI: 10.1016/j.phpro.2014.09.013

S. Funaki, Y. Yamada, F. Nakayama, Crystallinity and in-field characterization of high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ epitaxial films fabricated by low temperature flux method, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 507, 2014, pp. 012016
DOI: 10.1088/1742-6596/507/1/012016

〔学会発表〕(計 4 9 件)

Shuhei Funaki, Fabrication of Low Temperature LPE- $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films without Nd/Ba Substitution via Phase Decomposition Process, The 29th International Symposium on Superconductivity, 2016 年 12 月 13 日 ~ 2016 年 12 月 15 日, 東京国際フォーラム (東京都)

Shuhei Funaki, Fabrication of high T_c - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film via phase transformation from stoichiometric $\text{NdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ film, 1st Asian International Cryogenic Materials Conference and Cryogenics and Superconductivity Society of Japan 50th Anniversary Conference, 2016 年 11 月 7 日 ~ 2016 年 11 月 10 日, 金沢歌劇座 (石川県・金沢市)

船木 修平, KOH フラックス法を用いた高品質な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の作製プロセスの検討, 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日 ~ 2016 年 9 月 16 日, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市)

S. Funaki, Enhancement of superconducting properties in

LPE-REBa₂Cu₃O_y films prepared by low temperature KOH flux method, 2016 Applied Superconductivity Conference, 2016年9月4日~2016年9月9日, デンバー(アメリカ)

船木 修平, KOH フラックス法を用いた NdBa₂Cu₃O_y 膜の作製条件と Nd/Ba 置換の関係, 2016年 第63回応用物理学学会春季学術講演会, 2016年3月19日~2016年3月22日, 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都)

船木 修平, KOH フラックスによるエピタキシャル REBCO 膜の低温 LPE 成長, 第14回低温工学・超伝導若手合同講演会, 2015年12月11日, 大阪市立大学文化交流センター(大阪府・大阪市)

船木 修平, KOH を用いた低温 LPE 法による REBCO 膜の作製, 2015年度九州・西日本支部研究会 / 第3回材料研究会 合同研究会, 2015年10月8日~2015年10月9日, KKR 山口あさくら(山口県・山口市)

Shuhei Funaki, Low temperature liquid phase epitaxy of YBa₂Cu₃O_y films by the molten KOH method, International Conference on Solid State Devices and Materials 2015, 2015年9月27日~2015年9月30日, 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

船木 修平, 低温 LPE 法で成膜した REBa₂Cu₃O_y 膜の作製雰囲気制御による高特性化, 電気学会 平成 27 年基礎・材料・共通部門大会, 2015年9月17日~2015年9月18日, 金沢大学 角間キャンパス(石川県・金沢市)

Shuhei Funaki, Low temperature fabrication of high-*T_c* REBa₂Cu₃O_y films by oxygen partial pressure controlled KOH flux method, The 12th European Conference on Applied Superconductivity, 2015年9月6日~2015年9月10日, リヨン(フランス)

船木 修平, 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, 2015年 第62回応用物理学学会春季学術講演会, 2015年3月11日~2015年3月14日, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

S. Funaki, Low Temperature Fabrication of REBa₂Cu₃O_y Epitaxial Films on SrTiO₃ (100) Substrate Prepared by Molten Hydroxide Method in

1-atm Air, The 27th International Symposium on Superconductivity, 2014年11月25日~2014年11月27日, タワーホール船堀(東京都)

船木 修平, 溶融水酸化物を用いた REBCO エピタキシャル膜の低温成膜, 2014年度秋季 第90回低温工学・超電導学会研究発表会, 2014年11月5日~2014年11月7日, コラッセふくしま(福島県・福島市)

船木 修平, 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, 2014年 第75回応用物理学学会秋季学術講演会, 2014年9月17日~2014年9月20日, 北海道大学 札幌キャンパス(北海道・札幌市)

S. Funaki, Fabrication of low temperature grown REBCO film with seed layer by the molten hydroxide method, 2014 Applied Superconductivity Conference, 2014年8月10日~2014年8月15日, シャーロット(アメリカ)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: RE123結晶膜作成方法
発明者: 船木 修平, 山田 容士, 中山 文也, 奥西 亮太, 宮地 優悟
権利者: 同上
種類: 特願
番号: 2015-209363
出願年月日: 平成 26 年 4 月 28 日
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

[その他]

島根大学お宝研究(特色ある島根大学の研究照会) vol. 10
http://www.shimane-u.ac.jp/_common/images/01/stories/research_unique_book/book40/#page=45
島根大学研究見本市
<http://mihonichi.shimane-u.ac.jp/articles/113/download>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船木 修平(FUNAKI, Shuhei)
島根大学・大学院総合理工学研究科・助教
研究者番号: 00602880