

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04350

研究課題名(和文) オール低温プロセスによる高臨界温度・磁場中電流密度を有するREBCO超伝導膜

研究課題名(英文) REBCO superconducting film with high-Tc and in-field Jc via low-temperature process

研究代表者

船木 修平 (Funaki, Shuhei)

島根大学・学術研究院理工学系・助教

研究者番号：00602880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：安価な液体窒素(77 K)で超伝導を示す希土類(RE)系銅酸化物高温超伝導膜の作製温度の低温化，および磁束ピンニングセンターの導入を試みた．水酸化カリウムを溶剤に用いることで，REとBaの組成比が変化しにくいREBa<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>を低温で成膜し，その後の相変態熱処理を通して高品質なREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>を得ることに成功した．さらに，超伝導線材応用に向け，様々な基材上での合成に成功しただけでなく，RE系超伝導線材同士を超伝導接合する技術も確立した．また，分オーダーの短時間の成膜技術にもアプローチした．

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導体は電気抵抗0で電流を流せることから，送電・配電による電力ロスを軽減できる省エネ技術であり，脱炭素社会に向けたキーテクノロジーである．しかしながら，その作製コストや運転コスト(冷媒，電力)が社会実装に向けた課題であった．本研究では，これまで製造に800以上の温度，かつ高真空環境が必要であった希土類系銅酸化物高温超伝導膜を600程度の低温化，かつ大気圧中で作製する技術を明らかにするとともに，永久電流モードで運転可能な超伝導線材同士の超伝導接合を実現した．これは超伝導技術が社会実装されるために必要なゲームチェンジングテクノロジーであり，今後の脱炭素社会に向けた大きな一歩である．

研究成果の概要(英文)：We have investigated to reduce the fabrication temperature of rare-earth (RE)-based high-Tc cuprate superconducting films, which exhibit superconductivity in inexpensive liquid nitrogen (77 K), and to introduce a magnetic flux pinning center. By using potassium hydroxide as a solvent, we succeeded in depositing REBa<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, in which the composition ratio of RE and Ba does not change easily, at low temperatures and obtaining high-quality REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> through subsequent phase transformation heat treatment. Furthermore, we have succeeded in synthesizing REBa<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> on various substrates for application to superconducting wires, and have also established a technique for superconducting joints between RE-based superconducting wires. We have also approached a short deposition time on the order of minutes.

研究分野：機能性酸化物材料の機能向上に関する研究

キーワード：希土類系銅酸化物超伝導体(REBCO)の低温成膜 希土類系銅酸化物超伝導体(REBCO)の高品質化 希土類系銅酸化物超伝導体(REBCO)の液相成長 希土類系銅酸化物超伝導体(REBCO)の相変態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) RE系超伝導体には、重希土類(HRE)と軽希土類(LRE)を含む系があり、RE123組成ではLREの方が固相反応に必要な温度が高いが、潜在的な $T_c$ が高い。しかしながら、LRE3+はBa<sup>2+</sup>とイオン半径が近く、しばしばLREがBaサイトに置換し $T_c$ が低下することが知られている。一方、RE124組成のREBCOは、REとBaの置換が生じにくいことが知られている。そこで、我々独自の技術である熔融水酸化物法を用いることでLRE124を成膜し、その後の熱処理でRE123組成に変態することができれば、高品質なLRE123が得られると考えた。そして余剰なCuを基にした析出物が、磁束のピンニングセンターとして有効に働くことも期待した。

(2) さらに、本技術を超伝導線材へ応用することを考えると、「様々な基材上での成膜」が重要となる。そこで、これまで熔融水酸化物法で実績のあるNdGaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>基板だけでなく、LaAlO<sub>3</sub>基板、さらにREBCO層が形成されているREBCO-CC上にも低温でRE124を成膜することが、より応用に向けたステップとして必要となる。さらに、基材のREBCO層へのダメージを少なくするための短時間プロセスもキーテクノロジーである。

### 2. 研究の目的

(1) RE/Ba置換のないRE124膜を作製し、それを後熱処理によってRE/Ba置換がなく、かつ高密度なピンニングセンターを有するRE123に相変態させることを目的とする。これまでの相変態の報告から、熱処理における雰囲気酸素濃度を制御することで幅広い温度範囲で容易にRE123膜が得られると考えられる。さらに、RE124からRE123への相変態で余剰となるCu元素は、熱処理条件の調整により膜内部に微細に分散させることが可能であり、それをピンニングセンターとして機能させることで優れた磁場中超伝導特性を有するRE123膜の作製が可能であると考えられる。

(2) 超伝導線材への応用を見据え、様々な基材上での成膜技術の確立を試みる。さらに、本手法で得られたRE123において、超伝導特性として最も重要となる臨界電流密度を明らかにする。また、基材にREBCO-CCのREBCO層を用いることで、REBCO-CC同士の超伝導接合にまで着手する。応用上のプロセス構築のためには、熔融水酸化物法による基材の劣化を防ぐ必要があるため、熔融水酸化物法のプロセスの短時間化も試みる。

### 3. 研究の方法

(1) 熔融水酸化物法で作製したRE/Ba置換がないLRE124膜を、様々な酸素濃度及び温度でLRE123膜に相変態することを試みた。具体的には、REにEu、Ndを用いて、酸素濃度がLRE123への相変態温度にどのような影響を及ぼすか明らかにするために、 $pO_2=10, 100, 1000, 10000$  ppmの酸素を含む窒素雰囲気中で熱処理することで相変態させた。相変態後には酸素アニールを施し、直流4端子法による超伝導特性の評価、およびSEMによる表面観察、組成分析を行った。

(2) 臨界電流密度を測定するために、クラックの無いRE123を得ることを目指して、熱膨張係数の相性の良いLaAlO<sub>3</sub>基板上を用いた。これまでの知見で、LaAlO<sub>3</sub>上に熔融水酸化物法で直接RE124を成膜することが艱難であったことから、まずスパッタリング法で中間層を成膜し、その上にGd124を成膜することで、相変態後のGd123の臨界電流密度を測定した。

(3) 超伝導接合させるために、REBCO-CC同士の間RE124の原料粉を圧粉したものを配置し、そこに溶剤として用いる水酸化カリウムを蒸気として供給し、低温でRE124を成長させ、接合を試みた。

(4) 熔融水酸化物法のプロセスの短時間化のために、RE124原料を水酸化カリウム融液に溶かした原料+KOH溶液を作製した。この原料+KOH溶液を基材上に塗布することで、分のオーダーでの結晶成長を試みた。さらに溶液を用いた連続的な成膜のために、水酸化カリウム融液に溶かす原料を2つにわけ、その2液を基材上で混合させ結晶成長させることを試みた。

### 4. 研究成果

(1) 図1に(a)熔融水酸化物法で成膜したNd124膜、(b) $pO_2=10$  ppmで相変態させたNd123膜のM-Tカーブを示す。相変態前には典型的な $T_c=60$  KのNd124膜であったが、相変態によって $T_c=85$  Kまで向上したことが分かる。Nd123の典型的な $T_c=90$  Kよりも低かったのは、Ndなどの大きなイオン半径のRE124は124組成でもRE/Ba置換を生じるためだと考えられるが、相変態によって液体窒素の沸点である77 Kを超える $T_c$ を有するNd123膜の作製に成功した。また、

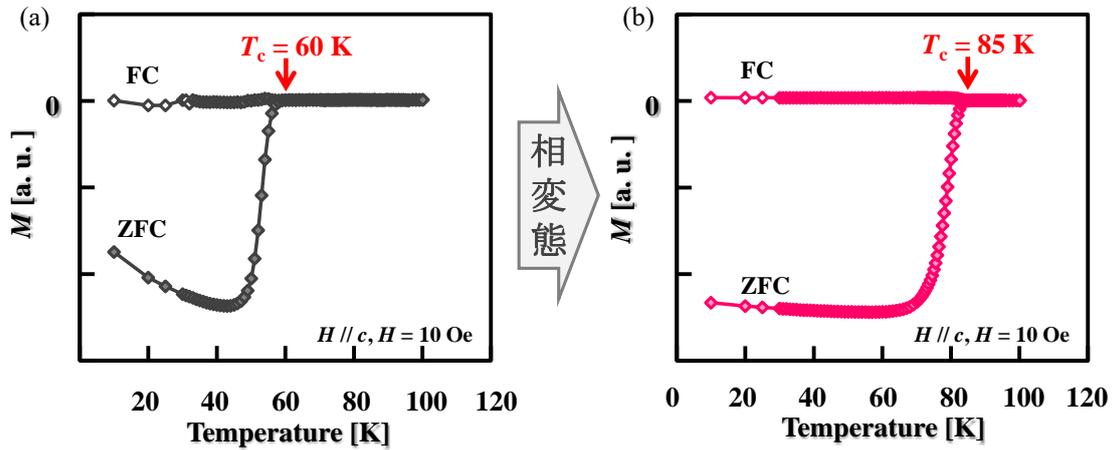


図1 (a)溶融水酸化物法で成膜したNd124膜, (b)pO<sub>2</sub>=10 ppmで相変態させたNd123膜のM-Tカーブ

図2に(a)溶融水酸化物法で成膜したNd124膜, (b)pO<sub>2</sub>=10 ppmで相変態させたNd123膜のSEMによる組成マッピングの結果を示す。相変態前は均一に分布していたCuが, 相変態後には偏析していることがわかる。XRDの結果などから, 余剰なCuはCuOとして析出しており, 小さいものでは20 nm以下のサイズであったことから, 有効なピンニングセンターとして働くことも期待できる結果となった。

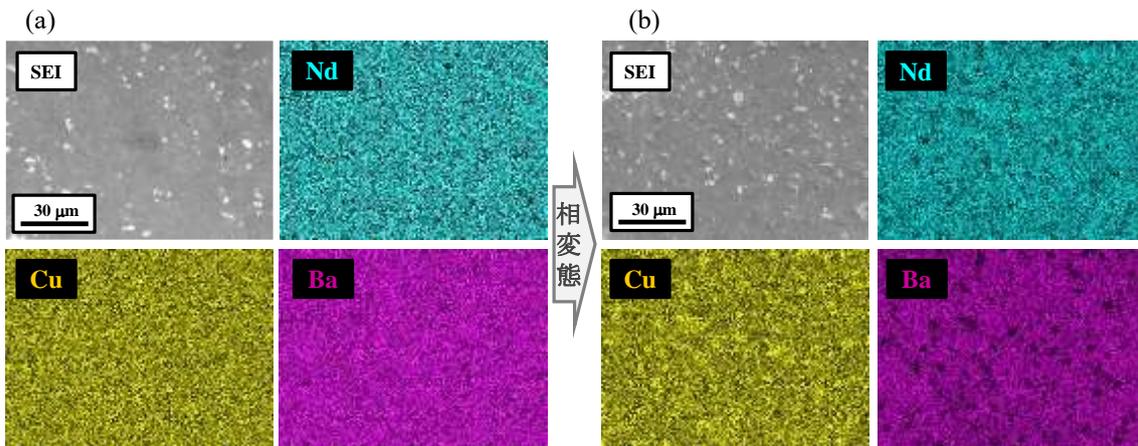


図2 (a)溶融水酸化物法で成膜したNd124膜, (b)pO<sub>2</sub>=10 ppmで相変態させたNd123膜のSEMによる組成マッピング結果

(2) 図3に, LaAlO<sub>3</sub>上にスパッタリング法NdGaO<sub>3</sub>中間層を介して成膜したGd124の(a)相変態前, (b)相変態後のXRD 2θ-θ測定結果を示す。また, 面内配向の評価から, 配向性を維持したままGd124→Gd123へ変態していることを確認した。また図4の(a)相変態熱処理前後におけるGd123, Gd124膜のR-T特性, (b)Gd123膜の液体窒素温度下におけるI-V特性から, 相変態によって得られたGd123膜は液体窒素温度以上で超伝導性を示し, 77 Kでの臨界電流密度は $4.1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>であることを確認した。気相成長法で製造されているRE123薄膜の臨界電流密度には劣るが, 焼結体と同等かそれ以上の値であることから, ある程度の性能を有していることが証明された。

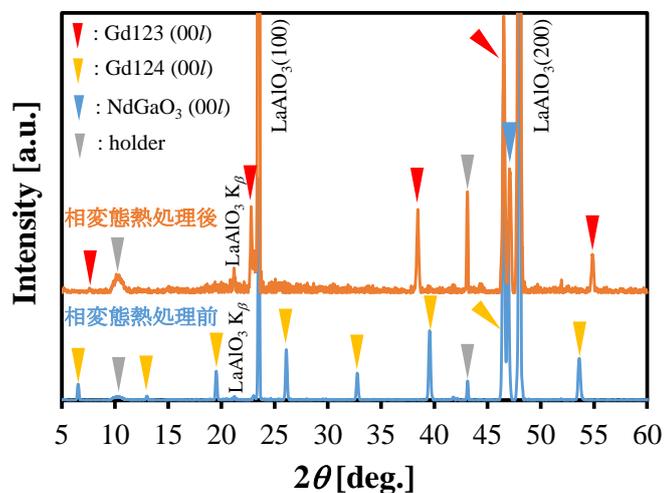


図3 相変態熱処理前後におけるGd124膜の2θ回折パターン

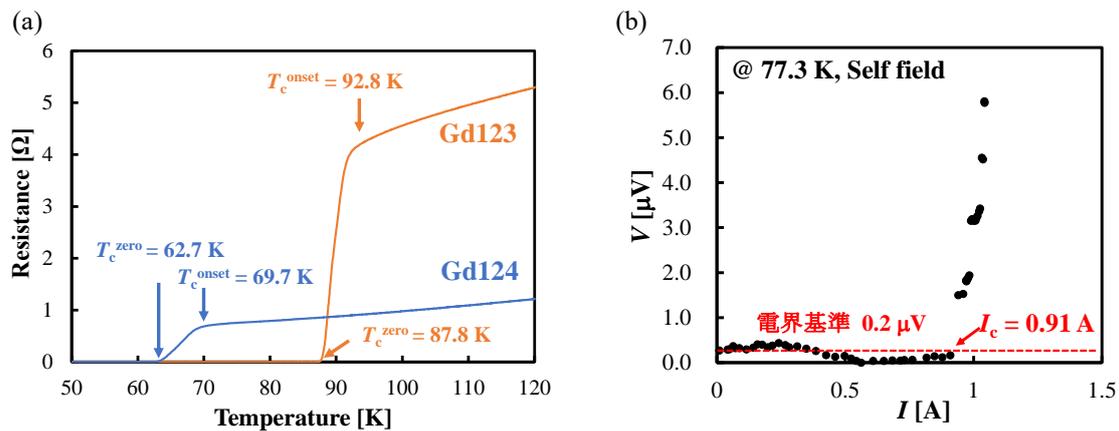


図4 (a)相変態熱処理前後における Gd123, Gd124 膜の R-T 特性,  
(b) Gd123 膜の液体窒素温度下における I-V 特性

(3) 様々な単結晶基板上への成膜を検討した後は、既存の REBCO-CC の REBCO 層を基材として、その上に水酸化カリウムを用いた低温成長をいくつか試みた、その中でも、RE124 原料の圧粉体に水酸化カリウムの蒸気を供給することで低温成長させることが可能であることがわかり、それを REBCO-CC 同士の接合材として用いることを試みた。図5に REBCO-CC 同士の超伝導接合を行うための実験概略図を示す。525°Cで熱処理することで、図6のように2本の REBCO-CC が接着した試料が得られ、図7の接合部を介した R-T 特性から、 $T_{\text{conset}} = 75 \text{ K}$ ,  $T_{\text{czero}} = 58 \text{ K}$  と、もともとの REBCO-CC に比べ特性が劣るものの、超伝導性を有する接合であることが明らかとなった。さらにこの試料を相変態させることで、通電的には低かったが、磁化的な超伝導特性から、相変態による特性の改善が可能であることも確認した。

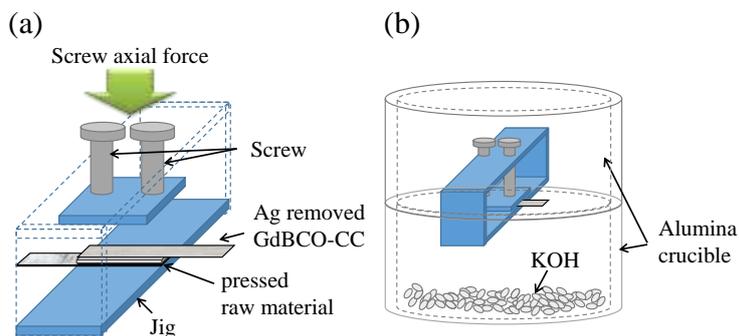


図5 REBCO-CC 同士の超伝導接合実験の概略図。  
(a)治具による加圧. (b)水酸化カリウム蒸気熱処理



図6 接合された REBCO-CC の写真

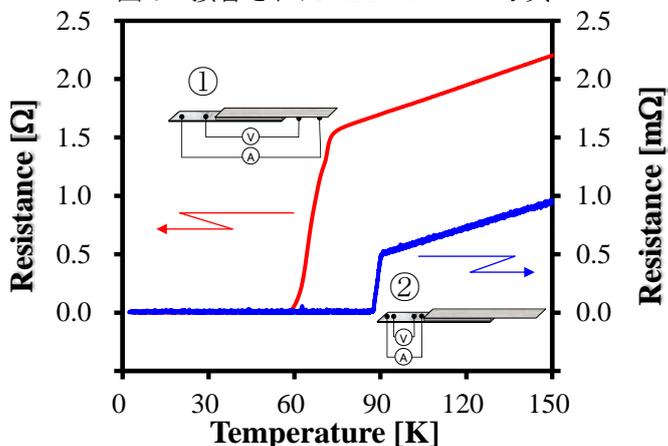


図7 接合された REBCO-CC の①接合部を介した R-T 特性.  
②接合部外の R-T 特性

(4) (3)までの熔融水酸化物法による低温結晶合成は 12 h 程度の比較的長い熱処理を要するため、実際の応用には不向きであった。そこで、分のオーダーで結晶育成が可能な手法として、RE124 原料を水酸化カリウム融液に溶かした原料+KOH 溶液を作製し、それを基材上に塗布することで結晶成長を試みた。結果として、600°C、15 min 程度の短時間で Eu124 膜を単結晶基板上に成膜することに成功したが、 $T_c$  は膜内部で不均一であった。これは水酸化カリウム融液に投入した原料が溶ける過程での過飽和溶液を塗布したことによる、膜内での不均一性が原因であると考えられる。そこで、水酸化カリウム融液に溶かす原料を2つにわけ、その2液を基材上で混合させることを試みた。長時間保持した原料+KOH 溶液でも、基材上で混合するした結果、過飽和度の調整に成功し、RE124, RE123 膜を得ることができた。しかしながら、大気中では CO<sub>2</sub> と水酸化カリウムが反応することから、日をまたぐような長時間の溶液の安定性は困難であったことから、今後は C フリーな雰囲気制御などの必要があることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 FUNAKI Shuhei, MIYACHI Yugo, YAMADA Yasuji	4. 巻 55
2. 論文標題 Superconducting Joint for REBCO-Coated Conductors without Oxidization Annealing via Low-temperature Synthesis Reaction Using Potassium Hydroxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)	6. 最初と最後の頁 275 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2221/jcsj.55.275	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 MIYACHI Yugo, FUNAKI Shuhei, Yasuji YAMADA	4. 巻 54
2. 論文標題 Processing Study of Low-temperature Fabrication of EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> Film by Transformation from EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Film Deposited Using the Molten Hydroxide Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)	6. 最初と最後の頁 187 ~ 191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2221/jcsj.54.187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyachi Yugo, Funaki Shuhei, Yamada Yasuji	4. 巻 58
2. 論文標題 Increasing the T <sub>c</sub> of YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> to 90 K by Sr substitution via the KOH flux method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 070906 ~ 070906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab2a3b	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13件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 鷗鷗 瑛介, 堀内 慎之助, 山田 容土, 船木 修平
2. 発表標題 KOHフラックス法によるREBCO超伝導体の合成過程の検討
3. 学会等名 2021年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船木 修平
2. 発表標題 RE系超伝導体のTc向上を目指した合成法の開発
3. 学会等名 2021年度 東北・海道支部/第1回材料研究会合同研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀内 慎之介, 船木 修平, 山田 容士
2. 発表標題 溶融水酸化物法EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> 低温成膜の溶媒組成の調整による安定化
3. 学会等名 低温工学・超伝導学会 九州・西日本支部 2021年度支部研究成果発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船木 修平, 國重 太一, 堀内 慎之介, 山田 容士
2. 発表標題 KOH蒸気によるAg添加RE-Ba-Cu-O圧粉体を介したREBCO-CCの超電導接合
3. 学会等名 2020年度 春季(第99回)低温工学・超電導学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀内 慎之介, 長瀬 侑弥, 船木 修平, 山田 容士
2. 発表標題 REBCO-KOH溶液の塗布によるREBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> エピタキシャル膜の低温形成
3. 学会等名 2020年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀内 慎之介, 船木 修平, 山田 容士,
2. 発表標題 KOHフラックスを用いたEuBCO膜の成長に及ぼす溶液の影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船木 修平, 堀内 慎之介, 山田 容士, 松本 明善
2. 発表標題 KOH蒸気を用いた低温結晶合成反応により接合したREBCO-CCの輸送特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
2. 発表標題 Fabrication method for various functional oxide materials using molten KOH flux
3. 学会等名 Advanced Materials WebCongress on Thin Films, Materials Surface & Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船木 修平, 宮地 優悟, 高田 綾, 畠田 菜月, 山田 容士
2. 発表標題 REBCO-CCの低温接合におけるKOH供給方法の検討
3. 学会等名 2019年度 春季 (第97回) 低温工学・超電導学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内 慎之介, 船木 修平, 山田 容士
2. 発表標題 YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> プリカーサー膜の水酸化カリウムを用いた結晶化
3. 学会等名 2019年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Funaki, Y. Miyachi, Y. Yamada
2. 発表標題 Low-temperature superconducting joints of REBCO-CCs without oxygenation anneal
3. 学会等名 European Conference on Applied Superconductivity 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 船木 修平, 宮地 優悟, 山田 容士
2. 発表標題 KOH蒸気を用いたREBCO-REBCO間接合界面の合成反応
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内 慎之介, 長瀬 侑弥, 船木 修平, 山田 容士
2. 発表標題 KOH溶液の基材上への滴下によるYBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> エピタキシャル膜の形成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------