

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01369

研究課題名（和文）高温超伝導線材の実用化を可能にする高機能導電性酸化物の探索的研究

研究課題名（英文）Exploratory research on high-performance conductive oxides for practical high-temperature superconducting wires.

研究代表者

土井 俊哉 (Doi, Toshiya)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：30315395

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：Agを必要としない低コストなRE123高温超伝導線材の作製を可能にする新規な導電性中間層物質の探索的研究を行い、Ni+(Sr1-XLaX)TiO3が全ての要件を満たすことを発見した。{100}<001>圧延再結晶集合組織Cuテープ上にNiと(Sr0.95La0.05)TiO3とYBa2Cu3O7超伝導薄膜をエピタキシャル成長させた試料を作製し、臨界電流密度Jcは1.1 MA/cm²と実用レベルの値を超えており、またNiと(Sr0.95La0.05)TiO3を合わせた層間抵抗は19 μ cm²、抵抗率は0.13 cmと十分低い抵抗が維持されていることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果を市販の高温超伝導線材に適用することで、性能を維持したまま大幅な低コスト化が達成できる。低価格な高温超伝導線材が製造されるようになれば、実用化できれば、送配電網や電力機器の効率化による大幅なCO₂排出量低減が達成できる。また、船舶や航空機の電動化、フュージョンエネルギー（核融合発電）の実現を後押しできる。更に磁気共鳴画像診断装置（MRI）などの低価格化や維持費低下によって、医療費の低減に貢献するなど、社会に大きく貢献することになる。

研究成果の概要（英文）：We have conducted an exploratory study on new conductive buffer layer materials. Ni+(Sr1-XLaX)TiO3 facilitates the production of low-cost RE123 high-temperature superconducting wires without using silver. The study found that the combination of Ni+(Sr1-XLaX)TiO3 meets all necessary criteria. We epitaxially grew Ni, (Sr0.95La0.05)TiO3, and YBa2Cu3O7 superconducting layers on {100}<001> textured Cu tapes. The critical current density (Jc) at 77 K was found to be 1.1 MA/cm², surpassing the practical level. Furthermore, the interlayer resistance between the copper tape and the YBa2Cu3O7 layer measured at 77 K was 19 μ cm², and the resistivity was 0.13 cm, indicating that the resistance remained sufficiently low.

研究分野：材料科学

キーワード：高温超伝導線材 エピタキシャル成長 導電性酸化物 REBa2Cu3O7 貴金属フリー

1. 研究開始当初の背景

冷却することで電気抵抗が0になる超伝導物質で作製した電線（超伝導線材）には、大電流を損失無く流すことができるため、極めて強い磁場の発生が可能になる。この特徴を活かして、磁気共鳴画像診断装置（MRI）、磁気浮上列車（リニア中央新幹線）、粒子加速器、核融合マグネットなど様々な超伝導機器が利用されている。しかしながら、現状の超伝導線材は超伝導臨界温度(T_c)が20 K以下であるため液体He（沸点温度4.2 K）を冷媒に使用する必要がある。このHeは産出国が偏在する戦略物資であり、また極めて資源量が限られるため最近価格が高騰し、供給が不安定であるため、液体Heを必要としない温度までの冷却で電気抵抗0が実現できる超伝導線材の実用化が望まれている。

高温超伝導物質群には液体窒素の沸点77 Kを超える T_c を有するものが幾つかあり、30年を超える研究開発の結果、研究開始時点では液体窒素冷却で運転可能な $REBa_2Cu_3O_7$ （RE:Yもしくは希土類元素、以下RE123と略記）を用いた高温超伝導物質線材が市販されるに至っている。液体窒素は安価で供給不安が全くない。また、77 Kは4.2 Kに比べて室温との温度差が小さいだけでなく物質の比熱（熱容量）が非常に大きくなっているため、断熱構造が簡単（安価&軽量）になる。

それ故、高温超伝導線材が実用化できれば、送配電網や電力機器の高効率化による大幅なCO₂排出量低減が達成できる。また、船舶や航空機の電動化の実現を後押しできる。更に磁気共鳴画像診断装置（MRI）などの低価格化や維持費低下によって、医療費の低減に貢献するなど、社会に大きく貢献することになる。

図1に、市販のRE123線材の概略構造を示す。IBAD（Ion Beam Assisted Deposition）線材は、ニッケル基耐熱合金（ハステロイ）テープ上に、スパッタリング法で拡散防止用の酸化物層を形成し、その上に真空中でイオンビームを斜めから照射しながらMgOをイオンビームスパッタリング法で堆積することで3軸結晶配向したMgO層を作製し、更にその上にMgO、レアアース酸化物を含む複数の酸化物層とRE123層を順次パルスレーザー蒸着（PLD）法、化学気相蒸着法(CVD)法などの真空中での成膜方法によってエピタキシャル成長させ、その上に安定化層として銀をスパッタリング成膜し、更にめっきなどで銅層を形成して製造している。RABiTS(集合組織金属基板法)線材²⁾は、Ni-W合金を冷間圧延と熱処理することによって全ての結晶の{100}面が圧延面に平行かつ<001>方向がテープ長手方向に平行に揃った{100}<001>集合組織テープを製造し、その上にY₂O₃、安定化ZrO₂（YSZ）、CeO₂、RE123層を順次PLD法、金属有機化合物分解(MOD)法などの方法によってエピタキシャル成長させ、その上に安定化層として銀をスパッタリング成膜し、更にめっきなどで銅層を形成して製造している。

RE123線材は多数のメーカーから市販され、それを用いて様々な超伝導応用機器、システムの試作が進められている³⁾。しかし、

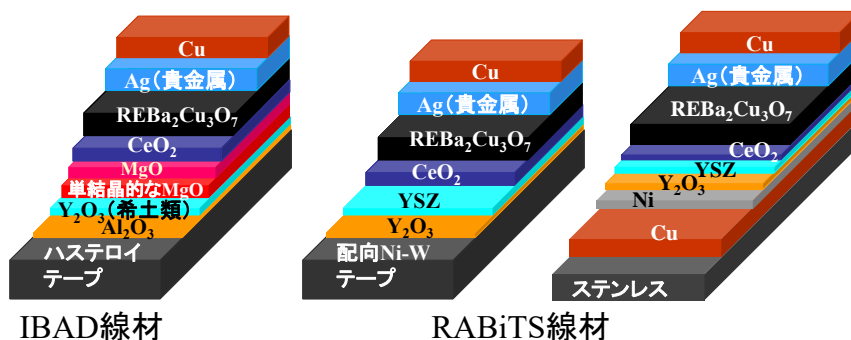


図1 市販線材の概略構造

未だに高温超伝導機器が一般製品として販売されるには至っていない。この最大の理由は、RE123線材の価格の高さにあると思われる。現状のMRIに使用されているNb-Ti合金 ($T_c=9.8\text{ K}$)線材の価格は100円/m程度であるのに対して、RE123線材の価格は5,000～10,000円/mと50～100倍と極めて高いことが社会道への最大の障害となっている。

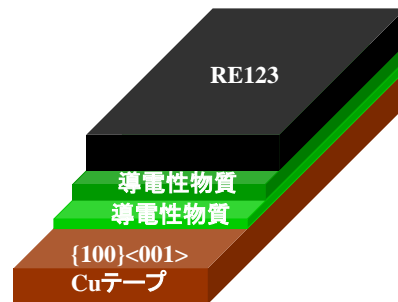


図2 Ag を使用しない RE123 線材

2. 研究の目的

RE123 線材が高価格である原因は、1 km もの長い線材を作製する工程に真空成膜法を使用していることと、原料に高価な Ag を使うことにある。真空成膜法を代替する製造プロセスは各線材メーカーが継続的に開発を進めているが、貴金属である Ag (Cu の約 100 倍の価格) を使用しない RE123 線材の構造の研究は進んでいなかった。

外乱で RE123 が超伝導性を失った場合、その抵抗は $0.1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度と比較的大きな値となるので、大きなジュール熱が発生して線材が焼損する。そこで、安全性確保のために電流をバイパスさせるための低抵抗金属を並列に配置する必要がある。低抵抗金属としては Ag に次いで抵抗率が小さい Cu が好ましい (Ag は高価格)。しかし成膜直後の RE123 層は超伝導性を示さず、超伝導性発現のためには $300\sim 500^\circ\text{C}$ で酸素雰囲気中でポストアニールして酸素を注入する必要があるが、酸素導入後の RE123 層上に Cu 層を形成すると界面に絶縁性の CuO が形成されて電流がバイパスしなくなるため、RE123 層上に数 μm 厚の Ag 層をスパッタリング法などの真空成膜法で形成した後、その上に数十～百 μm 程度の Cu 層をめっき法で形成するか、もしくは Cu テープをハンダで Ag 層に貼り着けている⁵⁾。

Cu は Ag の次に電気抵抗率が低い物質 (金属) で価格も低いことから、電線、導線に広く使用される金属である。超伝導線材にも安全性確保のために必ず使用されなければならない構成要素 (安定化材あるいは安定化層と呼ばれる) である。そこで、安定化層として必ず使用される Cu テープの結晶粒を冷間圧延と熱処理で 3 軸とも同じ向きに揃え (3 軸配向)、その上に反応防止層として導電性物質の中間層をエピタキシャル成長させ、更にもその上に RE123 層をエピタキシャル成長させることができれば、Ag 層を必要としない原料コストを低くした線材の作製が可能となる (図2)。

RE123 は高い臨界電流密度 J_c (抵抗 0 で流せる最大の電流密度) を得るためには、1 km の線材を構成する全ての結晶粒を 5 度以内に 3 軸配向させる必要がある⁶⁾。そのための 3 軸配向テンプレートを得るために前述の IBAD 法や RABiTS 法が開発された。ハステロイ、Ni-W、Ni、Cu などの金属テープ上に直接 RE123 を形成した場合、それらが反応するため、金属テープと RE123 の間で原子が互いに拡散することを防止する中間層が必要である。これまで約 25 年に渡って中間層物質の組み合わせが研究 (探索) されてきたが、これまでに導電性物質のみの組み合わせで成功した例はない。そこで本研究では、これまでに誰も成功していない RE 元素、Ba、Cu、酸素を RE123 層の形成条件中 ($750\sim 850^\circ\text{C}$ & 酸素雰囲気) においても拡散させない導電性酸化物を新しく発見することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

導電性酸化物の候補物質としては、ペロブスカイト構造を持つ酸化物とした。ペロブスカイト構造はフレキシブルに富んでいるので、A、B 両サイトに様々な元素を配置することができ、物

質設計が行いやすい。Cu テープ上に導電性中間層を成膜する必要があるため、成膜中に Cu テープ表面に酸化銅を生成させないために水素還元雰囲気中で成膜する必要がある。そこで A サイトには 2 価の Ba, Sr, Ca, 3 価の希土類元素を、B サイトには Ti, Mn を使用し、それらの元素比率を変えることで B サイト原子の平均価数を変化させた。

固相反応法により焼結体、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法にて薄膜形状の試料を作製した。また Ni 層はめっきにより形成した。導電性が得られた試料については温度依存性、ホール測定などの評価も実施した。また、低い抵抗率を示した組成の酸化物については、3 軸結晶配向させた Cu テープ ($\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織 Cu テープ) 上にエピタキシャル成長する成膜条件の探索を実施した。3 軸配向膜が得られた場合には、その酸化物 3 軸配向膜上に更に Y123 薄膜のエピタキシャル成長を試み、3 軸配向 Y123 薄膜が得られたものについては、Tc、Jc 測定を実施した。また、断面の微細組織観察を行って、界面付近の反応の有無や、各元素の拡散の有無などを調べた。

- 1) Y. Iijima et al., Appl. Phys. Lett. **60**(1992) 769.
- 2) 土井俊哉, 東山和寿: 応用物理 **65**(1996)372.
- 3) 例えば、電気学会誌 vol. **138**, 2018 年 7 月号.
- 4) J. D. Jorgensen et al., Phys. Rev. B **36**(1987)3608.
- 5) 例えば、各 RE123 線材メーカーの Web サイト.
- 6) D. Dimos et al., Phys. Rev. Lett. **61**(1988) 219.

4. 研究成果

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ の焼結体試料を作製した。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ は $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲でペロブスカイト構造の単相試料を作製することができた。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ は $0.05 \leq x$ の範囲でペロブスカイト構造の単相試料を作製することができなかった。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ は $0 \leq x \leq 0.4$ の範囲でペロブスカイト構造の単相試料を作製することができた。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ については、 $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲で Al が Ti サイトに固溶してペロブスカイト構造の単相試料を作製することができた。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ については、 $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲で Ga が Ti サイトに固溶してペロブスカイト構造の単相試料を作製することができた。

これらの結果を踏まえて、還元性雰囲気中で MgO 単結晶基板上に $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ の薄膜試料の作製を試みた。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ は $0 \leq x \leq 0.9$ の範囲で、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ は $0 \leq x \leq 0.9$ の範囲で、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ についても $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲でペロブスカイト構造を有する単相のエピタキシャル成長薄膜を得ることができた。これらの薄膜の抵抗率を測定したところ、室温で $0.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm} \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ と導電性を有していることが確認できた。

次に、低い抵抗率が得られた $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ が導電性中間層として十分な性質を有しているかの検討を行った。まず、 $\{100\}\langle 001\rangle$ 圧延再結晶集合組織 Cu テープ上にこれらの酸化物を PLD 法でエピタキシャル成長させた。成膜時に Cu テープ表面が酸化しないように成膜は $\text{Ar}+3\% \text{H}_2$ 雰囲気中で行った。得られた薄膜の X 線回折測定からいずれも 3 軸配向していることが確認できた。また、薄膜の抵抗率は室温で $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ と十分低い値であることが確認できた。この上に 35 Pa の酸素雰囲気中 Y123 のエピタキシャル成長を試みた。得られた Y123 薄膜の表面は凸凹で、多数の大きな CuO 粒子が観察された。薄膜の組成を分析したところ、多量の Cu が含まれていることが分かった。この結果は、Y123 の成膜中に Cu テープから Cu 原子が $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ 層中を非常に速い速度で拡散して Y123 層中に侵入してしまったことを示している。つまり、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-z}\text{Ga}_z)\text{O}_3$ は Cu 原子の拡散をブロックできないことから、これら単独では導電性中間層の役割を果たさないことが

分かった。

そこで、Cuの拡散抑制層としてNi層を導入することにした。 $\{100\}<001>$ 圧延再結晶集合組織Cuテープ上にNiをめっきでエピタキシャル成長させた。このNi/Cuテープ上にPLD法を用いて、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。成膜時にNi表面が酸化しないように成膜はAr+3% H_2 雰囲気中で行った。得られた薄膜のX線回折測定からいずれも3軸配向していることが確認できた。また、薄膜の抵抗率は室温で $10^{-4}\sim 10^{-1}\Omega\text{cm}$ と十分低い値であることが確認できた。この上に35 Paの酸素雰囲気中でY123のエピタキシャル成長を試みた。得られたY123薄膜の表面は平滑であることが確認できた。組成および置換率が異なると、エピタキシャル成長させるための最適な成膜条件は異なるものの、何れの組成および置換率の導電性中間層物質についても3軸配向した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層を持ったY123/導電性中間層/Ni/Cu試料を作製することに成功した。

得られたY123/導電性中間層/Ni/Cu試料のX線回折測定および試料断面の電子顕微鏡観察結果より、組成、置換率によっては導電性中間層/Ni界面にNiOが生成していることが確認できた。具体的には $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 導電性中間層の方が、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ 導電性中間層よりも酸素の透過を防止する能力に優れていることを明らかにした。また、 $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ については $x=0.05\sim 0.15$ の置換率とした時にNiOが最も生成しにくいことが分かった。

図3に、Y123/ $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ /Ni/Cu試料に77 Kで試料長手方向に電流を流して測定した電流-電圧特性を示す。臨界 I_c は8.1 A、臨界電流密度 J_c は 1.1 MA/cm^2 と実用レベルの値が得られた。また図4には77 Kで試料厚さ方向に電流を流して、CuテープとY123の間の電圧を測定した結果を示す。良好な直線関係が得られ、その傾きからNiと $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ を合わせた層間の 1 cm^2 当たりの抵抗は $19\mu\Omega\text{cm}^2$ 、抵抗率は $0.13\Omega\text{cm}$ と十分低い抵抗が維持されていることが確認できた。

以上のように、Agを必要としない低コストなRE123高温超伝導線材の作製を可能にする新規な導電性中間層を開発することに成功した。

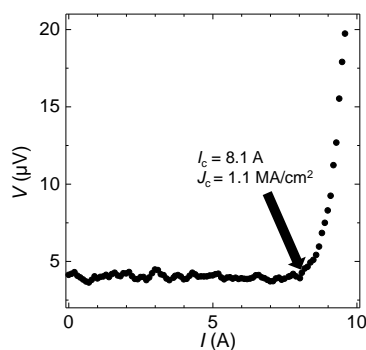


図3 試料長手方向に電流を流して測定した

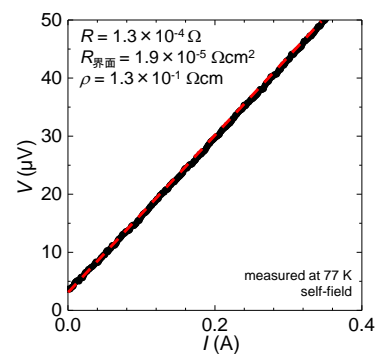


図4 試料厚さ方向に電流を流して測定した
I-V曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 土井 俊哉、村本 周平、内田 翔、川山 巖
2. 発表標題 新構造REBCO線材の導電性中間層に求められる抵抗率の検討
3. 学会等名 第103回2022年度春季低温工学・超電導学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田 翔, 松村 実典, 青木 星也, 川山 巖, 土井 俊哉
2. 発表標題 Sr _{0.95} La _{0.05} TiO ₃ を導電性中間層に用いた YBa ₂ Cu ₃ O ₇ 短尺線材
3. 学会等名 第103回2022年度春季低温工学・超電導学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshiya Doi , Tsubasa Uchida, Minori Matsumura, Iwao Kawayama
2. 発表標題 Fabrication of YBCO film on conductive Ni and Sr _{1-x} La _x TiO ₃ -buffered {100}<001> textured Cu/SS316 lamination tape
3. 学会等名 The Applied Superconductivity Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井俊哉, 壁谷将生, 川山巖, 一瀬中
2. 発表標題 Sr _{1-x} Nd _x TiO ₃ を導電性中間層に用いたYBCO短尺線材
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石渡 柚季, 青木 星也, 川山 巖, 土井 俊哉
2. 発表標題 YBa2Cu3O7 線材作製に向けた導電性中間層SrTiO _{0.85} NbO _{0.15} O ₃ の連続成膜
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 湊 優貴, 川山 巖, 土井 俊哉
2. 発表標題 REBCO線材の安定化層形成に向けた導電性酸化物LaNiO ₃ の低温成膜条件の検討
3. 学会等名 第22回低温工学・超伝導若手合同講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 湊 優貴, 船木 修平, 川山 巖, 土井 俊哉
2. 発表標題 REBCO線材の安定化層形成に向けたLaNiO ₃ 低温成膜条件の検討
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究の成果の一部を、大学院生の湊君が、第22回低温工学・超伝導若手合同講演会にて発表し、低温工学・超伝導若手奨励賞を受賞した。

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