

自己焼結法 *ex-situ* MgB<sub>2</sub> バルクの微細組織Microstructure of sintered *ex-situ* MgB<sub>2</sub> bulks

水谷 俊介 (東大院工); 山本 明保 (東大院工・JST さきがけ); 下山 淳一, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工)

MIZUTANI Shunsuke (The University of Tokyo); YAMAMOTO Akiyasu (The University of Tokyo, JST-PRESTO);

SHIMOYAMA Jun-ichi, OGINO Hiraku, KISHIO Kohji (The University of Tokyo)

E-mail: 6122075513@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>は金属系超伝導体の中で最高の  $T_c$ (~40 K)を持ち、液体ヘリウムフリーの冷凍機冷却による 15-30 K での応用が期待されている。MgB<sub>2</sub> 多結晶材料の一般的な作製方法である *ex-situ* 法は、高密度で均一な組織を比較的容易に得られるが、結晶粒間の結合が弱く、有効な電流パスの割合であるコネクティビティが低いことが課題であった。我々は *ex-situ* 法において高温長時間の熱処理や原料粉末中の不純物の低減、粒径の微細化により、MgB<sub>2</sub>の自己焼結が促進され、粒間結合性が著しく改善することを報告してきた[1-4]。

自己焼結反応における粒界形成、及び緻密化過程を理解することは MgB<sub>2</sub>の微細組織・超伝導特性を制御する上で重要である。本研究では *ex-situ* 法 MgB<sub>2</sub> バルクにおける自己焼結反応機構の解明を目的として、常圧下で種々の焼結条件で *ex-situ* 法 MgB<sub>2</sub> バルクを合成した。得られた試料について微細組織観察、コネクティビティと超伝導特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

酸素濃度 0.1 ppm 以下の不活性雰囲気グローブボックス中で、Mg 粉末(99.9%, <850 μm)と B 粉末(98.5%, <250 nm)の混合粉末を SUS316 管に充填し、一軸プレス後に両端を封じ、Ar 気流中で 600°C, 24 h の熱処理を行うことにより原料 MgB<sub>2</sub> 粉末を合成した。

作製した原料 MgB<sub>2</sub> 粉末を不活性雰囲気下で乳鉢を用いて粉碎し、SUS316 管に充填、一軸プレス後に両端を封じ、テープ状に成型した。これらを石英封管内で 500-1100°C, 24 h の様々な条件で焼結し、*ex-situ* 法 MgB<sub>2</sub> バルクを得た。得られた試料に対して、粉末 X 線回折(XRD)により構成相を、SQUID 磁束計を用いた磁化率測定により超伝導特性を、交流四端子法による抵抗率測定からコネクティビティを評価し、FE-SEM により微細組織観察を行った。

## 3. 結果と考察

焼結処理前、及び 500-900°C で 24 h 焼結処理をした *ex-situ* 法 MgB<sub>2</sub> バルクの断面研磨面の二次電子像を Fig. 1 に示す。焼結前の試料はおおよそ 100-300 nm の粒径を持つ微細な粒子が均一に充填されている。500°C 焼結試料では、焼結前の試料と比較して大きな違いが見られないが、焼結温度が 600°C 以上の試料では、粒界の形成が認められ、空隙の分布が変化している。また焼結温度が上昇するにつれて、粒径長が増大するとともに結晶粒が凝集し、500 nm 以上の径を持つ凝集粒が形成される様子が見える。

Fig. 2 にコネクティビティと充填率の焼結温度依存性を示す。コネクティビティは焼結温度の上昇に伴い、系統的に向上している。一方で 500-800°C 焼結試料では充填率の向上がほとんどないことから、粒界形成は緻密化には寄与せず、伝導パスの向上にのみ寄与したと考えられる。またコネクティビティ、充填率ともに 900°C を境に焼結温度に対する傾向が大きく変化しており、900°C 以上の焼結でどちらも急激な向上を示している。900°C 以上の焼結処理では結晶粒の凝集に伴って緻密化が生じたと考えられ、高い充填率に由来してコネクティビティは最高で 55%に達した。この値は加圧焼結試料の値[5]とほぼ同

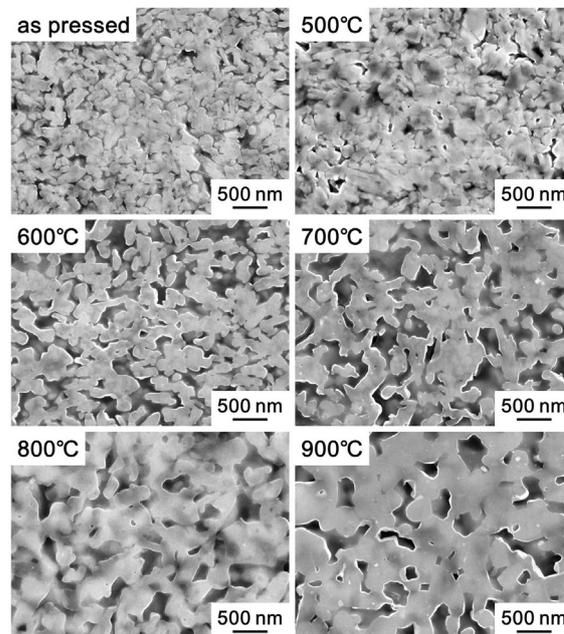


Fig. 1 Secondary electron images of *ex-situ* MgB<sub>2</sub> bulks sintered at 500-900°C for 24 h and as pressed sample.

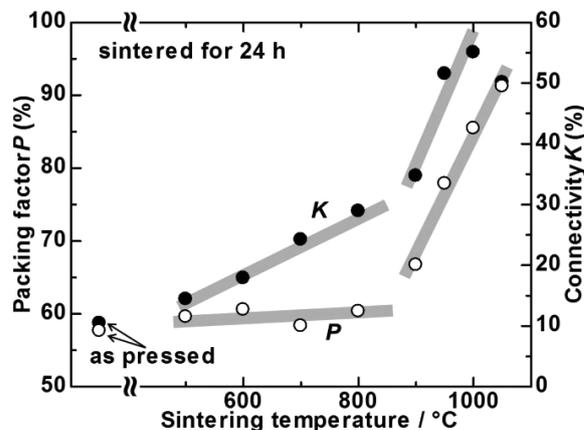


Fig. 2 Sintering temperature dependence of connectivity ( $K$ ) and packing factor ( $P$ ) for *ex-situ* MgB<sub>2</sub> bulks sintered for 24 h and as pressed sample.

等である。これらの結果は焼結条件の制御により、常圧下においても相対密度が 100%に近い緻密な MgB<sub>2</sub> 多結晶体を得られることを示唆している。

## 参考文献

1. A. Yamamoto *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 010105 (2012).
2. H. Tanaka *et al.*: *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 115022 (2012).
3. S. Mizutani *et al.*: *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 044012 (2014).
4. S. Mizutani *et al.*: *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 114001 (2014).
5. S. Mizutani *et al.*: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. **88** (2013) p.18

# Coronene 熱分解によるナノカーボンコート硼素粉末で作製した MgB<sub>2</sub> 線材、及び Coronene 添加した 100メートル級内部拡散法(IMD) MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の試作

## MgB<sub>2</sub> wires fabricated with boron powders with nano-carbon coating by pyrolysis of coronene, and fabrication of 100-m class internal Mg diffusion (IMD)-processed MgB<sub>2</sub> superconducting wires with coronene addition

葉 術軍, 長谷川 明, 瀧川 博幸, 松本 明善, 熊倉 浩明 (物質・材料研究機構)

YE ShuJun, HASEGAWA Akira, TAKIGAWA Hiroyuki, MATSUMOTO Akiyoshi, KUMAKURA Hiroaki (NIMS)

E-mail: YE.Shujun@nims.go.jp

### 1. はじめに

最近、米国のグループ[1]と我々[2]は、炭素ドーパしたナノ硼素粉末(平均粒径 50nm)を使って内部拡散法(Internal Mg diffusion, IMD)による MgB<sub>2</sub> 線材を作製し、10 T、4.2 K で  $J_c$  が 10 万 A/cm<sup>2</sup> 以上、線材全断面による  $J_c(I_c)$  も 1 万 A/cm<sup>2</sup> 以上を得た。また、我々は、20 K、5 T では、7.5 万 A/cm<sup>2</sup> の高  $J_c$  を得ている [2]。しかしながら上記炭素ドーパした硼素は、製造プロセスにより塩素が残り、また高価であるなど、MgB<sub>2</sub> 線材の大規模応用に対しては不相当と考えられる。

最近我々は、coronene(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, C24)を添加した硼素粉末(平均粒径 250nm)を使って、10 T、4.2 K で  $J_c$  が 10 万 A/cm<sup>2</sup> 以上、 $J_c$  も 1 万 A/cm<sup>2</sup> 以上の IMD 法 MgB<sub>2</sub> 線材を作製した[3]。C24 添加で高  $J_c$  と  $J_c$  が得られる原因の一つは、C24 の融点(438℃)はその熱分解温度及び MgB<sub>2</sub> 生成温度以下ため、反応温度の前に、硼素表面に C24 を均一コーティングできることによる。しかしながら、C24 は水素を含むので、我々は更に高温で C24 をコーティングした硼素を熱処理することにより、均一なナノサイズなアモルファス炭素コーティングした硼素を得た。本報告では、この炭素コーティングした硼素を用いて作製した MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の臨界電流特性を報告する。線材の作製法など詳細は文献[3]に示した。

また、我々は IMD 法における 37 芯 MgB<sub>2</sub> 線材の作製及び MgB<sub>2</sub> 超伝導層面積増やすためハイブリッド IMD/PIT の開発など、IMD 法を適用した MgB<sub>2</sub> 線材の研究を進めているが、最近では MgB<sub>2</sub> の実用化へ向けて 100メートル級の IMD 法長尺線材の作製も進めている。この 100m 級線材においても C24 を添加しているが、ここではその進捗状況も簡単に報告する。

### 2. Coronene 熱分解によるナノカーボンコート硼素粉末及びそれを用いて作製した IMD 法 MgB<sub>2</sub> 線材

Fig. 1 は 6.9mol% (C : B) C24 を混ぜた硼素粉末を石英管に封入後 630℃ 3 時間熱処理した粉末の TEM 像及び硼素と炭素の EELS 元素マップである。すべて硼素表面は 3~4nm の炭素コーティングされているのがわかる。Fig. 2 には C24 添加量及び熱処理温度を変えて得られた硼素粉末から作製した IMD 法 MgB<sub>2</sub> 線材の  $J_c$ -B 特性を示す。3%の C24 を添加し、700℃ で熱処理した線材の  $J_c$  が最も高い。しかしながら、熱処理温度や C24 の量などにより、ナノカーボン層厚をうまくコントロールできれば、更なる  $J_c$  の向上が期待できる。

### 3. IMD 法における 100メートル級長尺線材の作製

Fig.3(a)に示したように、外径30mm、内径21mmの鉄シースに9.5mm径のMg棒を置いて、周りにC24を混ぜた硼素を充填した後、スケーリング、溝ロール、ローラーダイス引きで0.86mm径、長さ約100mのワイヤーに加工した(Fig.3(b), (c))。作製した長尺線の端の一部で、48mm径、12ターンのコイルを作った。このコイルから3.5cm長の短尺線10本を切り取って、臨界電流( $I_c$ )を測定した。Fig.3(d)に4.2K、10Tの $I_c$ を示すように、かなり均一であることが分かる。これよりIMD法によって均一な特性を有する長尺線の作製が可能であると考えられる。今後このような100m級線材を用いて、コイル試作、並びに通電実験を行う予定である。

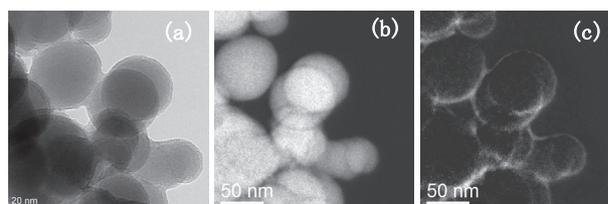


Fig.1 (a) TEM images of C-coated B powders, EELS elemental maps for (b) B, and (c) C of (a).

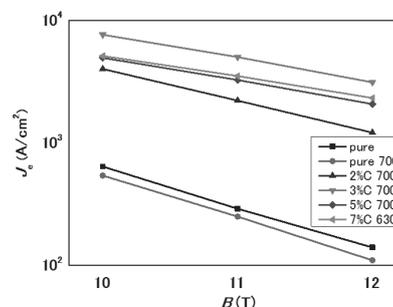


Fig.2  $J_c$ -B curves for IMD MgB<sub>2</sub> wires using B powders with C coating by pyrolysis of coronene at different temperatures

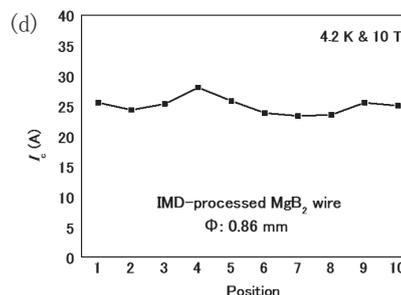
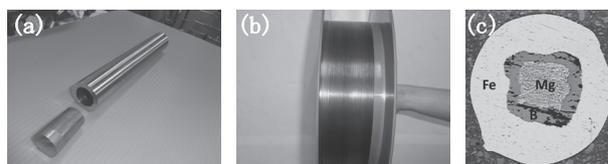


Fig.3 (a) Starting sheath, (b) wire photo, (c) cross section before heat treatment, and (d)  $I_c$  distribution @ 4.2 K & 10 T for about 2m long wire cut from 100-m class IMD-processed MgB<sub>2</sub> wire

### 参考文献

- [1] Li G Z et al.: *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 115023
- [2] Ye S J et al.: *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 125003
- [3] Ye S J et al.: *Supercond. Sci. Technol.* 27 (2014) 085012

### 謝辞

本研究はJST先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)の助成を受けた。

# 拡散法で作製した MgB<sub>2</sub> 線材の液体水素冷却下における臨界電流特性

## Critical Current Properties of Internal Mg Diffusion Processed MgB<sub>2</sub> Wire Cooled by Liquid Hydrogen

茂田 宏樹, 堀江 裕輝, 松澤 崇之, 米田 和也, 白井 康之, 塩津 正博(京大);  
 小林 弘明, 成尾 芳博, 稲谷 芳史(JAXA); 達本 衡輝(原子力機構); 熊倉 浩明, 葉 術軍(NIMS)  
 SHIGETA Hiroki, HORIE Yuuki, MATSUZAWA Takayuki, YONEDA Kazuya, SHIRAI Yasuyuki,  
 SHIOTSU Masahiro (Kyoto University); KOBAYASHI Hiroaki, NARUO Yoshihiro,  
 INATANI Yoshihumi (JAXA); TATSUMOTO Hideki (JAEA); KUMAKURA Hiroaki, Shujun Ye (NIMS)  
 E-mail: shigeta@pe.energy.kyoto-u.ac.jp

### 1. はじめに

近年、MgB<sub>2</sub> の超電導機器への応用にむけて様々な線材の製作手法の研究が進められており、それに応じて臨界電流特性も向上しつつある。数テスラの条件下での臨界電流値は非常に大きいため非通電で臨界電流特性を評価する手法も開発されているが、最終的には超電導機器の設計において線材に直接大電流を流す必要がある。我々の研究チームは液体水素冷却 MgB<sub>2</sub> 線材の開発を目指し浸漬冷却超電導体の通電特性を調べており、物性・材料研究機構が作製した MgB<sub>2</sub> 線材の臨界電流測定を行ったので報告する。

### 2. 試験内容

液体水素冷却超電導材料特性試験装置の概要及び制御手法、安全対策については既に報告しているので省略する[1][2]。試験体に用いた MgB<sub>2</sub> 線材は直径 0.6mm、全長 40.0mm、Mg 内部拡散法により作製したもので、シース材には Fe が用いられている[3]。ローレンツ力による試験体の破壊を防ぐため、線材を Fig.1 のように FRP 基盤の上に固定し、計測タップ及び電極をとりつけた。

クライオスタット内の圧力を調整することにより液温を 21K, 24K, 27K, 30K に維持し、電流を 10A/s 程度で緩やかに上昇させ、計測タップの3区画①～③それぞれの電流電圧特性を計測した。また、液体水素槽の外周に取り付けてある液体ヘリウム冷却 NbTi 超電導マグネットにより外部磁場を最大 5T まで印加して同様の実験を行った。

### 3. 試験結果

Fig.2 に液温 21K、外部磁場 0～5T の条件下で得られた区画③のタップ電圧と通電電流の関係を示す。電流値を増加させるとある電流値で急激にタップ間電圧が上昇する様子を確認した。外部磁場が大きくなるに従って常電導転移する電流値が小さくなっている。また、線材のタップ間電圧が  $1.0 \times 10^{-5}$  V/cm を超える電流値を臨界電流と定め、外部磁場と臨界電流値の関係を各温度についてプロットしたものが Fig.3 である。外部磁場により臨界電流値が小さくなっていくことを確認した。

### 参考文献

1. Y. Shirai, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 86 (2012) p.55
2. H. Tatsumoto, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 86 (2012) p.56
3. G. Nishijima, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 85 (2011) p.106

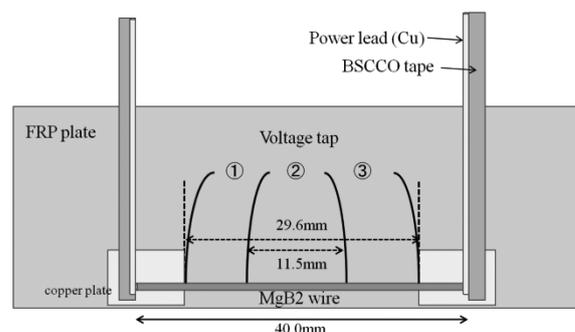


Fig.1 Schematic of the test sample

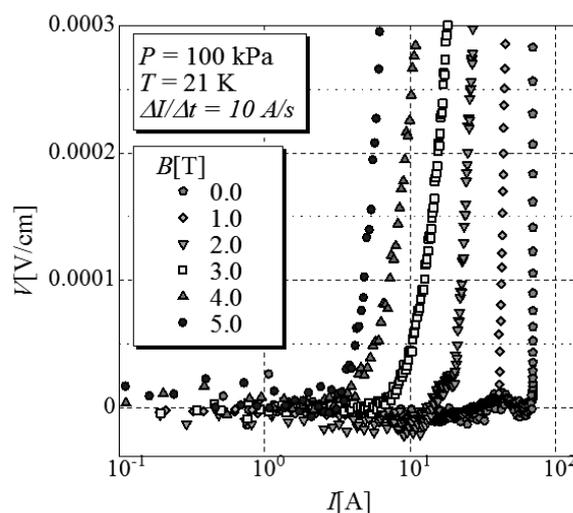


Fig.2 V-I curves of the MgB<sub>2</sub> wire in magnetic fields

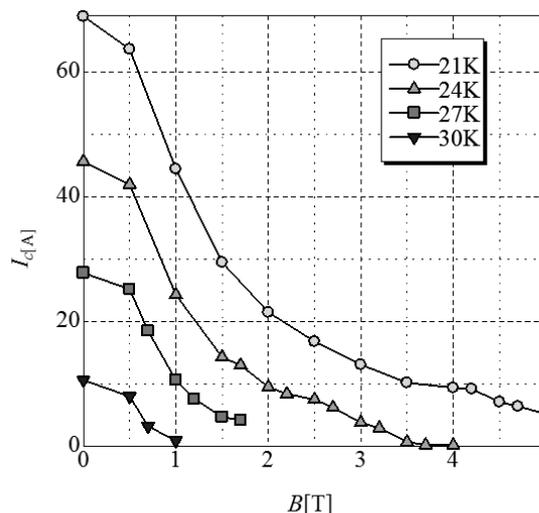


Fig.3 Magnetic field dependence of  $I_c$ .

# Y123、Bi2223 焼結体の作製における粉碎—焼結過程と臨界電流特性

## Pulverization-sintering process and critical current properties of sintered bulks of Y123 and Bi2223

下山 淳一, 廣田 哲也(東大院工); 今 康一, 市川 直樹, 稲森 聡, 内藤 恭吾 (ティーイーピー); 鍵山 知宏, 小林 慎一 (住友電工)

SHIMOYAMA Jun-ichi, HIROTA Tetsuya (Univ. of Tokyo); KON Kouichi, ICHIKAWA Naoki, INAMORI Satoshi, NAITO Kyogo (TEP); KAGIYAMA Tomohiro, KOBAYASHI Shin-ichi (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)  
E-mail: shimo@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

### 1. はじめに

我々は、Y123( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ )、Bi2223( $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ) 焼結体における粒間  $J_c$  の改善に向けて、焼結の過程までで決定される微細組織の制御、金属組成比を制御する高温ポストアニール過程の導入、酸素量の制御などが重要な因子となることを示してきた。銅酸化物超伝導体特有の大きな電氣的磁氣的異方性と短い超伝導コヒーレンス長に起因する粒界の弱結合の問題は、無配向焼結体において未だ十分に克服できていないものの、上記の作製方法の最適化によって、Y123、Bi2223 無配向焼結体において 20 K、残留磁場下での  $J_c$  がそれぞれ  $4.0 \text{ kAcm}^{-2}$ 、 $2.4 \text{ kAcm}^{-2}$  に上昇した。これらの値は通常の焼結体よりもそれぞれ約 10 倍、約 3 倍高い。一方、我々のこれまでの研究を含めて、銅酸化物超伝導体の焼結体は一般に目的とする超伝導体の粉末を合成し粉碎、プレス成型後に焼結することにより作製されてきた。しかし、一旦、破碎された超伝導体結晶から焼結中に新たに生成する粒界と、最初に目的とする超伝導相が生成するとき形成される粒界の性質の違いの有無はよくわかっていない。そこで本研究では目的とする超伝導相の生成以後に粉碎を行わない、つまり、原料もしくは前駆体物質の混合物の圧粉体を焼結する方法で Y123 および Bi2223 焼結体試料を作製しそれらの微細組織と超伝導特性を調べた。

### 2. 実験方法

Y123 焼結体は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{BaCuO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  などを出発物質とし、これらを秤量、湿式混合後、ペレット成型し焼成した。Bi2223 焼結体は空气中  $780^\circ\text{C}$  焼成によって得られた Bi2212 を主相とする前駆体をペレット成型し焼成を行った。なお、ペレット成型は一軸プレスによって行い成型圧は  $100 \text{ MPa}$  である。これらの焼結体の一部に対して  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ kPa}$  中、Y123 では  $800^\circ\text{C}$  で 12 h、Bi2223 では  $720^\circ\text{C}$  で 48 h または 100 h、金属組成制御を目的とした還元ポストアニールを行った。全ての試料に対し最後に酸素気流中  $450\sim 250^\circ\text{C}$  でアニールを行いキャリアのオーバードープ状態となるように酸素量を調節した。試料の微細組織は SEM により観察し、構成相や格子定数を粉末 X 線回折測定により、超伝導特性については SQUID 磁束計を用いた磁化測定によって評価した。粒間  $J_c$  は残留磁化法により調べた。

### 3. 結果と考察

Y123 焼結体の作製では、ほぼ単相の Y123 試料が得られたものの試料の密度が高くない問題が生じた。上記の原料や前駆体の混合圧粉体からの焼成によって得られる試料の相対密度は約 50% でしかなく、成型圧を高めることによる圧粉体の緻密化が必要であることがわかった。低密度を反映して、20 K、残留磁場下の粒間  $J_c$  は約  $1 \text{ kAcm}^{-2}$  であった。

Bi2223 焼結体についてはこれまでの理解とはやや異なる結果が得られた。前駆体の圧粉体を空气中  $844^\circ\text{C}$  で 24 h 焼成後、 $854^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成した試料は Bi2223 相生成の際の特徴である大型の平板状結晶成長によるペレットの膨張が起らずに Bi2223 相が主相として生成した。Fig. 1(a)にはこの試

料の表面の、Fig. 1(b)は空气中  $854^\circ\text{C}$  で 72 h 焼成を行いペレットの膨張が起こった試料表面の二次電子像を示した。Fig. 1(a)のほうが Bi2223 結晶の大きさが明らかに小さく、結晶の粗大化なく Bi2223 相が生成する焼成条件が存在することが明らかになった。さらに Fig. 1(c)に示したペレット内部はより微細な Bi2223 結晶から成っていることがわかった。

Fig. 2 ではこの粉碎過程を経ずペレットの膨張無く Bi2223 相が生成した試料および従来法である Bi2223 粉末から成型、焼結して得られた試料の 20 K における残留磁化の印加磁場依存性を比較した。縦軸は残留磁化の値を拡張 Bean モデルに従って試料寸法(直方体試料において  $a$  は磁場に垂直な面の短軸、 $b$  は同長軸の長さ)で調整したもので、低磁場側の平坦部の値を 40 倍すれば粒間  $J_c$  となる。粉碎過程を経ず膨張の無かった試料では粒間、粒内への磁場侵入による 2 段変化が不明瞭になり、還元ポストアニールの追加による磁化の上昇がより顕著になった。Bi2223 結晶が小さいことを考慮すると、これは粒間結合の著しい改善を示唆する結果といえる。

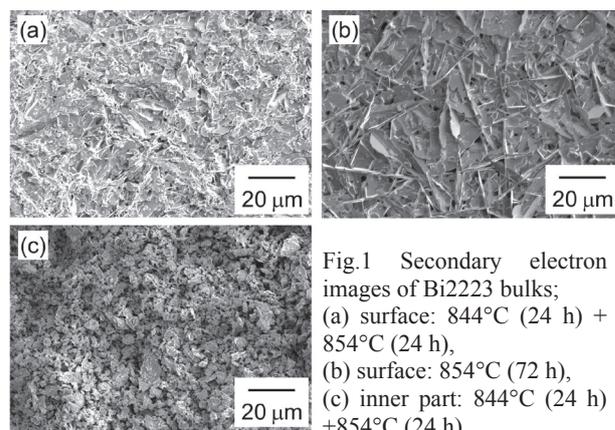


Fig.1 Secondary electron images of Bi2223 bulks; (a) surface:  $844^\circ\text{C}$  (24 h) +  $854^\circ\text{C}$  (24 h), (b) surface:  $854^\circ\text{C}$  (72 h), (c) inner part:  $844^\circ\text{C}$  (24 h) +  $854^\circ\text{C}$  (24 h).

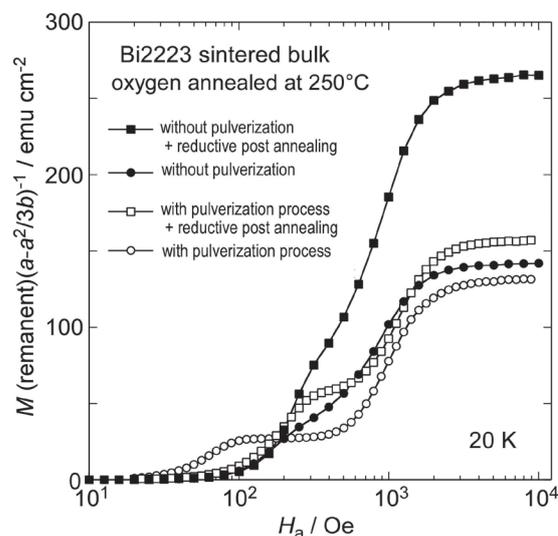


Fig. 2 Applied field dependences of remanent magnetization at 20 K for Bi2223 sintered bulks.

## FF-MOD 法 Y123 薄膜材料への Cl ドープ効果

## Effects of Cl-doping for Y123 thin film materials prepared by FF-MOD method

元本 貴則, 下山 淳一, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工); 堀井滋, 土井俊哉(京大);

本田 元気, 永石 竜起 (住友電工); 黒川 哲平 (東洋鋼板)

MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku and KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo);

HORII Shigeru, DOI Toshiya (Kyoto Univ.);

HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.); KUROKAWA Teppei (Toyo Kohan Co., Ltd.)

E-mail: 3064622801@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE123)超伝導体薄膜の作製法のなかで、Fluorine-Free MOD (FF-MOD)法は単純な固相反応によりY123相が生成し、超伝導体結晶の成長が非常に速い<sup>[1]</sup>。しかし、他の手法で作製された薄膜より磁場中での $J_c$ が低く、材料開発に向けた研究例は少ない。これまで我々は原料溶液へのClドープにより $c$ 軸配向したBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (Ba2342)酸塩化物が膜中に析出することを報告してきた。この酸塩化物はY123の2軸配向を補助し磁場中の $J_c$ を改善するとともに、Hfなどの他の不純物との共ドープによるさらなる高 $J_c$ 化や1 $\mu$ m程度の厚膜化を可能にすることが分かっている<sup>[2]</sup>。本研究では、ClドープおよびノンドープのY123薄膜の $J_c$ の磁場印加角度依存性を評価することにより、Ba2342酸塩化物がピンニング特性に及ぼす効果を調べた。また、金属基板を用いたY123薄膜作製を試み、Clドープが成膜条件に与える影響を評価した。

## 2. 実験方法

Y, Ba, Cuのプロピオン酸塩溶液に塩酸を微量混合し、仕込組成がYBa<sub>2+2x</sub>Cu<sub>3+3x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>2x</sub> ( $x = 0 - 0.1$ )となるように溶液を調製した。SrTiO<sub>3</sub> (STO: 100)単結晶基板上に溶液を塗布後、酸素気流中 $\sim 500^\circ\text{C}$ で仮焼して有機物を分解した。この操作を複数回繰り返して仮焼膜を作製し、続いてO<sub>2</sub>(10 Pa) / Arフロー中、740-800 $^\circ\text{C}$ , 30 minの条件下で焼成した後、酸素気流中450 $^\circ\text{C}$ でのアニールによってキャリア濃度を調節した。金属クラッド基板を用いた試料も同様の方法で作製した。膜厚は全て $\sim 0.4 \mu\text{m}$ である。これらの薄膜に対して、X線回折による構成相の同定、SEM, TEMによる微細組織観察、4端子法による通電測定で $J_c$ の磁場印加角度依存性を評価した。また、金属基板上に成膜した10 mm角の試料の $I_c$ は誘導法により測定した。

## 3. 結果

Fig. 1にSTO基板上に成膜したノンドープおよびClドープ薄膜の77 Kにおける $J_c$ の磁場印加角度依存性を示す。Clドープにより大きく $J_c$ 特性が改善した。また、Clドープ薄膜では $H \parallel c$ を中心に $H \parallel ab$ 近傍まで広がるブロードな $J_c$ のピークが見られ、一方、 $H \parallel ab$ のピークはより鋭くなった。断面観察により、Clドープ薄膜では膜中に多数の積層欠陥が生成しており、これらが $H \parallel ab$ のピン力を高め、さらに端部が弱い $c$ 軸相関ピンとして寄与していることが考えられる。講演では、Hfなどの共ドープ薄膜における $J_c$ の角度依存性についても議論する予定である。

金属クラッド基板を用いて、Clドープ量を変化させて作製したY123薄膜の焼成温度と77 Kにおける $I_c$ の関係をFig. 2に示す。ノンドープの試料では780 $^\circ\text{C}$ 以下の焼成で配向膜が得られなかったのに対し、Clドープによっ

てより低温の760 $^\circ\text{C}$ まで配向膜が生成し、このような低温焼成においても $\sim 80 \text{ A cm}^{-2}$ の $I_c$ を示した。さらに、Clドープ量 $x$ が0.025-0.075の広い範囲で低温焼成による配向膜の作製が可能であることもわかった。金属基板上での配向度を維持した厚膜化手法を確立し、さらなる臨界電流特性の改善を目指している。

## 参考文献

- [1] Y. Ishiwata *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7500804.  
 [2] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 095017.

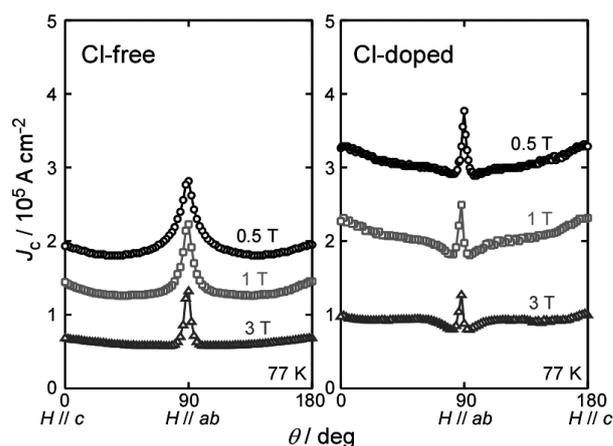


Fig. 1 Angular dependence of  $J_c$  of Cl-free and Cl-doped Y123 films on STO(100) substrates at 77 K.

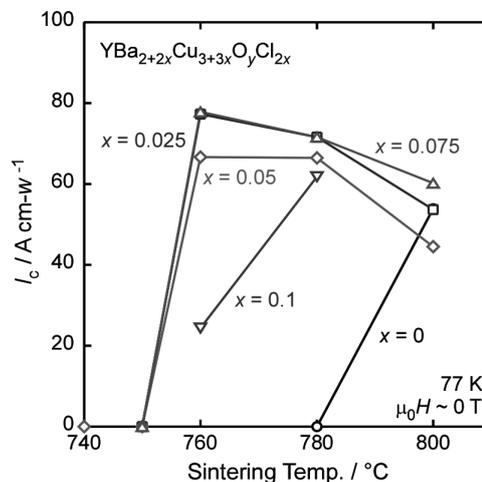


Fig. 2 Sintering temperature dependence of  $I_c$  of Y123 films on clad substrates with different Cl-doping levels.

## REBCO 超電導体の溶液相からの低温直接形成法

Low temperature and direct formation process of REBCO superconductors from solution phase

山田 容土, 船木 修平, 中山 文也, 宮地 優悟, 奥西 亮太(島根大総理工)

YAMADA Yasuji, FUNAKI Shuhei, NAKAYAMA Fumiya, MIYACHI Yugo, OKUNISHI Ryota (Shimane Univ.)

E-mail: yamadaya@riko.shimane-u.ac.jp

## 1. はじめに

希土類 123 系超電導体のデバイスを作製する際のプロセス温度は、基材の劣化や不必要な原子拡散による特性低下をさけるために、できる限り低温であるのが望ましい。また、高速な製造速度を実現するために、濃厚な環境層からの結晶成長が有利であると考えられる。その観点から、我々は液相エピタキシャル (LPE) 法による超電導 Y123 結晶膜の低温での形成法を研究してきた。LPE 法を低温で実現するためには、Y123 結晶に適したフラックスが必要である。そこで、類似な結晶構造を持つ Y124 結晶が水酸化カリウム (KOH) をフラックスとして 700°C 以下で合成できること、及び、Y123 相と Y124 相は酸素分圧と温度の相図中に共に現れる結晶相であることに注目して、KOH フラックスからの合成条件を検討したところ、Y123 相も低温で結晶成長できることが分かった。この KOH フラックスを用いて種々の希土類 123 相の合成と単結晶基板上へのエピタキシャル成長の適用を検討した。

## 2. 実験方法

超電導相の合成条件を調べるにあたっては、出発原料として  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  を用いた。Y:Ba:Cu の比が 1:2:4 となるように秤量し、100w% の KOH を加え、アルミナをつぼを用いて大気下、および、 $N_2-O_2$  混合ガス気流中で 12 時間の加熱を行なった。室温冷却後、エタノールと水を用いてフラックス成分を除去した。相の同定はエックス線回折により、超伝導性は、磁化測定と 4 端子法により行なった。これにより生成する結晶相と合成温度・酸素分圧に関する相関係を明らかにした。エピタキシャル成長の確認のために、 $NdGaO_3(001)$ 、 $LaAlO_3(001)$ 、 $SrTiO_3(001)$ 、及び、 $MgO(001)$  単結晶基板を原料とともにつぼに入れ、同様な加熱により基板表面に結晶膜が形成されるかどうかを調べた。また、 $Y_2O_3$  にかえて種々の希土類酸化物を出発原料にし、希土類置換した 123 相の合成を試みた。

3. KOH 存在下での Y123-Y124 系  $\rho-T$  相図

KOH フラックスからの Y-Ba-Cu-O 系超電導体の合成条件を調べたところ、雰囲気酸素分圧と温度に依存して、生成する相が Y123 相、あるいは、Y124 相に変化すること

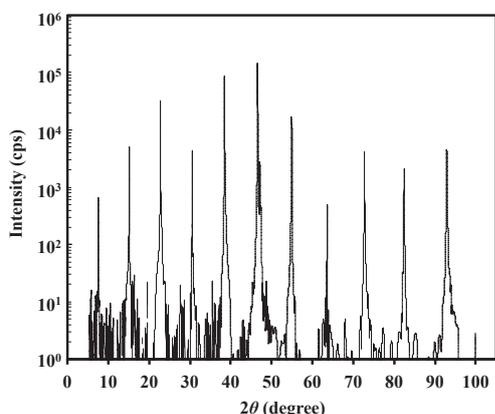


Fig.1 XRD pattern of Y123 film grown on NGO from KOH flux at 650°C.

が分かった。低酸素分圧・高温領域では、Y123 相が合成され、高酸素分圧・低温領域で Y124 相が合成された。この傾向は、従来固相反応により知られている Y123-Y124 相の  $\rho-T$  相図と同じ傾向であるが、相境界温度が低温側に約 50-150°C シフトしていた。KOH フラックスのこの性質により、酸素分圧を  $10^{-4}$  Pa まで低下させると 600°C 以下の温度でも Y123 結晶が溶液相から成長すると分かった。

## 4. 膜形成への適用

単結晶基板をつぼに入れることにより、基板種類によって Y123 結晶膜が形成された。 $NdGaO_3$  基板では、再現性よく広い実験条件で Y123 結晶膜が得られた。膜のエックス線回折により、基板面に対して  $c$ -軸配向し (図 1)、面内も 4 回対称を有したエピタキシャル膜であった。4 端子法による抵抗測定により、90K でゼロ抵抗を示す良好な膜が得られた。一方、 $SrTiO_3(001)$  基板では、低温での成膜ではエピタキシャル Y123 結晶膜が得られたが、高温での成膜では基板がエッチングされ膜を形成することができなかった。また、 $MgO(001)$  基板では、低温においても基板のエッチングが顕著であり、良好な結晶膜は得られなかった。

## 5. 種々の希土類元素 123 相の合成

種々の希土類を用いて 700°C 程度の温度で合成した 123 結晶は、90K を超える超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を示し、KOH フラックス法は種々の希土類系 123 結晶の成長に適用できることが分かった。しかし、作製温度を低くすると、 $T_c$  が低下する傾向が見られ、特に軽希土類元素で顕著であった。希土類元素の Ba サイトへの置換が生じている可能性が考えられる。

## 6. まとめ

KOH フラックス法は、形成条件を制御することにより、RE123 相の低温合成が可能であり、基板上へのエピタキシャル結晶膜の形成も可能であることを明らかにした。線材形成などの種々のデバイス形成に適用できるポテンシャルを有している作製法であると考えられる。

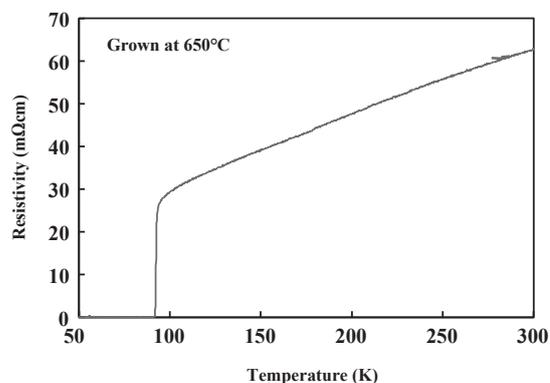


Fig. 2  $r-T$  curve of Y123 film on NGO

## 参考文献

1. Y. Yamada et al.: Phys. Proceeda, Vol. 58 (2014) p.50-53

# 溶融水酸化物を用いた REBCO エピタキシャル膜の低温成膜

## Low temperature fabrication of REBCO epitaxial film by using molten hydroxide

船木 修平, 山田 容士, 宮地 優悟, 奥西 亮太 (島大総理工)

FUNAKI Shuhei, YAMADA Yasuji, MIYACHI Yugo, OKUNISHI Ryota (Shimane Univ.)

E-mail: s-funaki@riko.shimane-u.ac.jp

### 1. はじめに

磁場における超伝導特性の優れた REBCO 膜は、超伝導マグネットを実現する有望な材料として期待が高く、多くの研究が実施されてきている。しかしながら、REBCO 膜の製造方法の主流である PLD, CVD などの気相成長法や MOD 法では高い成膜温度が必要であり、これに起因して、基材と REBCO 層との反応を抑制する複数の中間層を設けなければならず、非常に複雑な製造プロセスとなっている。このように REBCO を用いて線材などを製造するためには、簡便な方法で、かつ、低温で製造できる技術の確立が必要である。

これまで我々は、水酸化物をフラックスに用いた溶融水酸化物法という手法で REBCO 相を低温で合成し、作製時の酸素濃度、熱処理温度を変化させることで、生成相を  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123),  $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (RE124),  $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_2$  (RE247) に制御できることを確認してきた[1]。さらに最近では、 $\text{NdGaO}_3(001)$  単結晶基板の上にエピタキシャル成長 REBCO 膜の作製を試み、 $\text{N}_2$  気流中・ $650^\circ\text{C}$  の比較的低い温度において  $T_c > 90\text{ K}$  の Y123 膜の作製に成功した[2]。本研究では、溶融水酸化物法による低温製造技術が REBCO 線材応用へ適用可能かどうか明らかにするために、種々の RE を用いた REBCO 膜の作製を試み、その配向性及び超伝導特性を検討した。

### 2. 実験方法

$\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  原料を金属モル比が RE : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 または 1 : 2 : 4 となるように秤量し、混合した。混合粉と  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶 (STO) 基板を、1 気圧大気中で融解させた水酸化物 (REBCO 原料に対し 200 wt%) 中に投入し、そのまま 12 時間保持した。その後、残留水酸化物及び水酸化物の反応生成物を除去するために、水及びエタノールで洗浄し試料を得た。

結晶相を XRD 法により、結晶表面を顕微鏡観察により、超伝導特性を超伝導量子干渉素子 (SQUID) 及び直流 4 端子法により評価した。

### 3. 結果及び考察

金属モル比を RE : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 とし、水酸化物に水酸化カリウム (KOH) を用いて  $525^\circ\text{C}$  で融解させ、作製を試みた。Yb, Er, Ho, Y, Dy 原料を用いて作製した試料 (それぞれ Yb, Er, Ho, Y, Dy-123 試料) は STO 基板表面を覆うような膜は形成しなかったが、Gd, Eu, Sm, Nd-123 試料は基板表面を覆う膜が得られた。図 1 に示す XRD  $2\theta$ - $\theta$  パターンより、これらの膜は  $c$  軸配向した REBCO であり、比較的小さい RE を用いた試料では主として 124 相が成長するのに対し、イオン半径が大きくなると 123 相が支配的となり、Nd を用いた試料は 123 単相膜であることが分かった。また、図 2 に示す XRD  $\phi$ -scan 結果から、123 相は STO に対して cube on cube 成長していることを確認した。これらの結果から、KOH フラックスを用いることで、1 気圧大気中において  $525^\circ\text{C}$  という低温でも Nd123 エピタキシャル膜の作製が可能であることがわかり、溶融水酸化物法は、簡便な方法で REBCO 線材の製造温度の低温化が可能なる手法として期待できる。

当日は、溶融水酸化物法で作製した RE123 膜の超伝導特性と、その向上についても議論する予定である。

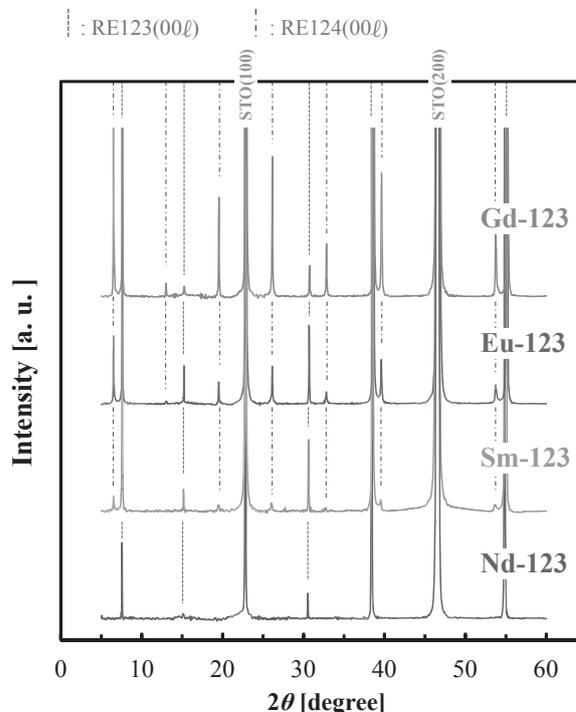


Fig.1 XRD  $2\theta$ - $\theta$  pattern of RE-123 films

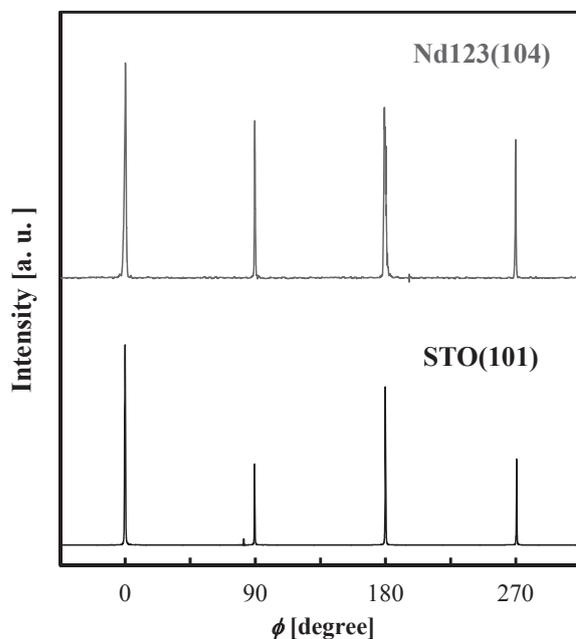


Fig.2 XRD  $2\theta_x$ - $\phi$  pattern ( $\phi$ -scan) of Nd123 film and  $\text{SrTiO}_3$  substrate

### 参考文献

1. Y. Yamada et al., 26th International Symposium on Superconductivity 2013, PCP-16
2. S. Funaki et al., 26th International Symposium on Superconductivity 2013, FDP-7

# Vapor-Liquid-Solid 成長した $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の高 $T_c$ 化に向けた結晶構造制御

## Controlling crystal structure to improve $T_c$ of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films prepared by Vapor-Liquid-Solid growth mode

山垣 陵太, 一野 祐亮, 吉田 隆(名古屋大学)

Ryota Yamagaki, Yusuke Ichino, Yutaka Yoshida (Nagoya University)

E-mail: yamagaki-ryota13@ees.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (REBCO; RE=rare earth)超伝導体は、磁場中超伝導特性向上を目的として人工ピンニングセンター(APC)を導入する研究が盛んに行われている。一方で、高  $J_c$  化の手段として APC 導入以外に、超伝導相の高  $T_c$  化がある。LaBCO は、他の REBCO よりも高い 97 K 程度の  $T_c$  を示すことが報告されている[1]。しかし、LaBCO は他の REBCO よりも容易に RE/Ba 置換し、低  $T_c$  相である固溶体を形成しやすい。そこで、我々は液相を介した成長方式の一つである Vapor-Liquid-Solid (VLS)成長法を用いて置換の抑制を試みてきた。その中で、我々が作製した試料と同程度の  $T_c$  を持つ焼結体では斜方晶構造を持つものに対して[2]、作製した薄膜では正方晶構造であることを確認した。基板と薄膜とのミスフィットにより基板表面から数十 nm 程度の領域では、基板からの応力を受ける。そこで、様々な基板に 100 nm 程度の LaBCO 薄膜を作製し、基板からの応力が LaBCO の結晶構造に与える影響を検討した。また、その時の超伝導特性を評価し、結晶構造と超伝導特性について考察した。

### 2. 実験方法

LaBCO 薄膜は、Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法により作製した。VLS 成長法を使用するにあたり、基板表面に作製された成長の核となる Solid 層上に、LaBCO よりも低融点の Ba-Cu-O 層を設けることで Liquid 層を作製した。その後、Liquid 層上に Vapor 層から原料である La, Ba, Cu を供給した。本研究では、基板として  $\text{SrTiO}_3$  (100),  $\text{LaAlO}_3$  (100),  $\text{MgO}$  (100),  $\text{NdGaO}_3$  (110)を使用し、基板温度( $T_s$ )870°Cで作製した。成膜雰囲気としては、Solid層は酸素分圧( $p\text{O}_2$ )を 0.5 Torr に、Liquid層と Vapor層は 0.05 Torr とした。VLS-LaBCO 薄膜は、Solid層を 30 nm 蒸着し、積層の繰り返しの最小単位を Liquid層 5 nm, Vapor層 50 nm としてこれを 2 回繰り返した。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に各試料の  $T_c$  及び  $T_c^{\text{onset}}$  を示す。Fig. 1 より、STO 基板において  $T_c=83.1$  K で最も高かったのに対し、 $\text{MgO}$  基板においては  $T_c=54.1$  K で STO 基板に比べて大幅に低下した。 $T_c$  低下要因として基板からの歪みを検討するために、Fig. 2 に  $2\theta/\omega$  回折パターンから Williamson-Hall プロットにより求めた歪み量  $\varepsilon$  を示す。Fig. 2 より  $\text{MgO}$  基板は他の基板より歪みが大きいことから、 $T_c$  は歪みの影響を与えていることが考えられる。従って、高  $T_c$  化には格子歪みを低減させる必要がある。しかし、その他の基板では一概に歪みだけで  $T_c$  の挙動を説明することができない。本研究で作製した試料の常伝導状態における抵抗率は各試料で同程度であることから、試料が持つキャリア密度に差はないと考えられる。従って、 $T_c$  は歪みだけでなく、薄膜中の結晶欠陥量に影響を受けている可能性がある。

また、LaBCO の構造は、逆格子測定の結果より基板に依らず正方晶構造であり、ミスフィットの違いによる構造の変化は見られなかった。しかし、逆格子測定より基板の格子定数が長くなるにつれて LaBCO の  $a$  軸長も伸びていることを確認した。Fig. 3 に LaBCO の格子体積を示す。Fig. 3 から、LaBCO が受ける歪みが大きいほど格子体積が大きくなっている。これと歪みの結果から、基板とのミスフィットは結晶構造の

変化には作用せずに、結晶格子が歪んで変形することが分かった。

今後は、LaBCO と同様な構造を持つ PrBCO をバッファー層として使用することで LaBCO に働く歪みを抑制し、高  $T_c$  化を検討する予定である。

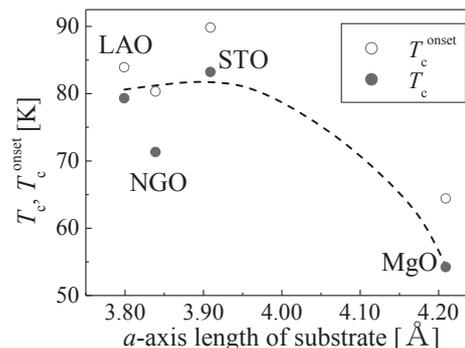


Fig. 1  $T_c$  and  $T_c^{\text{onset}}$  of LaBCO films prepared on various substrates

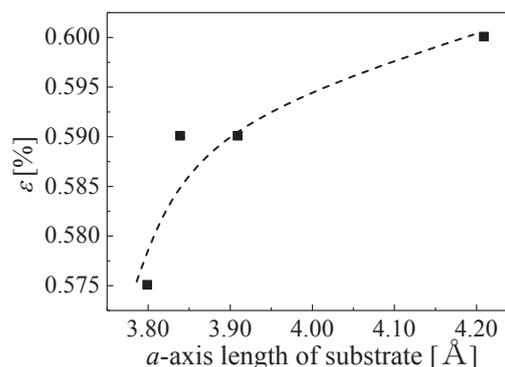


Fig. 2 Strain estimated by Williamson-Hall plot on LaBCO prepared on various substrates

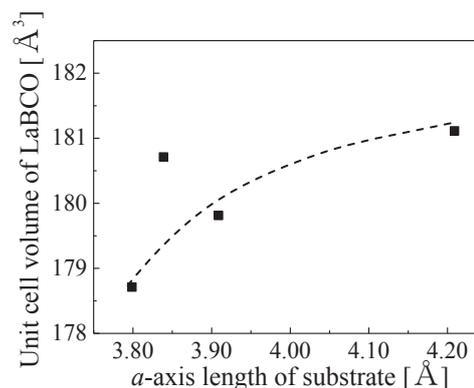


Fig. 3 Unit cell volume of LaBCO films prepared on various substrates

### 4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014 及び 25289358)の助成を受けて実施されたものである。

### 参考文献

1. F. Tao, et al: J. Alloys Compd., Vol. 290 (1999) p.298
2. T. Wada, et al.: Phys. Rev. B, Vol. 39 (1989) p.9126