

## BMO 微細化技術による磁場中高特性 MOD-REBCO 線材の開発

## Development of MOD derived REBCO coated conductors with high in-field performance using BMO refining technique

中岡 晃一, 町 敬人, 和泉 輝郎(産総研); 木村 一成, 小泉 勉(昭和電線); 吉田 竜視, 加藤 丈晴(JFCC); 井上 昌睦, 木須 隆暢(九大); 岡田 達典, 淡路 智(東北大)

NAKAOKA Koichi, MACHI Takato, IZUMI Teruo (AIST); KIMURA Kazunari, KOIZUMI Tsutomu (SWCC); YOSHIDA Ryuji, KOTO Takeharu (JFCC); KISS Takanobu, INOUE Masayoshi (Kyushu Univ.); OKADA Tatsunori, AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.)  
E-mail: koichi.nakaoka@aist.go.jp

## 1. はじめに

RE系超電導線材の機器応用に向けて、低コスト化および磁場中特性の向上が求められている。トリフルオロ酢酸塩を出発原料に用いた金属有機酸塩堆積法(TFA-MOD法)は、非真空プロセスで比較的容易に高い臨界電流密度特性を得ることが可能なため、RE系超電導線材の低コスト作製法として期待されている。磁場中特性の向上には人工ピン止め点の導入およびその微細分散化が有効である。以前の研究において、中間熱処理プロセスの開発により YGdBCO 超電導相に人工ピン止め点材料として導入した BaZrO<sub>3</sub> (BZO) 粒子の微細分散化に成功するとともに、磁場中特性の向上を確認した [1]。最近、TFA-MOD法においてマルチコートにおける一回塗布膜厚( $d_{\text{once}}$ )と BZO 粒子の粒径との相関を見出し、BZO 粒子の更なる微細分散化に成功した。本研究では、 $d_{\text{once}}$  と BZO 粒子の粒径との関係およびその磁場中臨界電流密度( $J_c(B)$ )特性について報告する。

## 2. 実験

Y-, Gd-プロピオン酸, Ba-トリフルオロ酢酸, Cu-2-エチルヘキサン酸, ZrO-2-エチルヘキサン酸を Y: Gd: Ba: Cu: Zr = 0.77: 0.23: 1.60: 3.00: 0.10 のモル比で有機溶媒に溶解させたものを原料溶液とした。この原料溶液をスピコートにより CeO<sub>2</sub> 配向中間層付き Hastelloy™ 金属基板上に  $d_{\text{once}} = 30 \sim 170$  nm で塗布し、酸素ガス雰囲気下 5°C/min の昇温速度で 500°C まで熱処理(仮焼成)することで前駆体膜を成膜した。さらにスピコートおよび仮焼成の操作を繰り返すことで約 0.6 μm の膜厚を得た。これらの前駆体膜を低酸素分圧酸素ガス雰囲気下において、580°C で中間熱処理、750°C で本焼成することで YGdBCO/BZO 線材を作製した。

## 3. 結果

図 1 に YGdBCO/BZO 線材の断面 TEM 観察より得られた  $d_{\text{once}}$  と BZO 粒子の平均粒径( $D_n$ )との関係を示す。従来 170 nm であった  $d_{\text{once}}$  を 30 nm に減少させることにより BZO 粒子の  $D_n$  は 16.5 nm から 12.8 nm に微細化し、 $d_{\text{once}}$  の薄層化が BZO 粒子の微細化に有効であることが明らかである。 $d_{\text{once}} = 30$  nm および 170 nm で作製した YGdBCO/BZO 線材の  $B = 3$  T 中 77 K および 65 K における  $J_c(B)$  の磁場角度依存性を図 2 に示す。 $d_{\text{once}}$  を 170 nm から 30 nm に薄層化させることにより、77 K での  $J_c(B/c)$  特性が、0.19 MA/cm<sup>2</sup> から 0.27 MA/cm<sup>2</sup>、65 K での  $J_c(B/c)$  特性が、1.04 MA/cm<sup>2</sup> から 1.60 MA/cm<sup>2</sup> となり、それぞれ 1.42 倍および 1.54 倍の特性向上に成功した。BZO 粒子の微細化機構に関して、仮焼膜中の膜厚方向の構成元素濃度分布を観察したところ、 $d_{\text{once}}$  に応じた間隔で Cu 濃化部(他元素減少部)が確認され、 $d_{\text{once}}$  が厚い条件では偏析部間で濃度平坦部が観察された。BZO は、超電導相が形成される前に核生成し成長する。その場合、その拡散距離よりも濃化部の間隔が小さくなった場合、成長に供給可能な溶質が限定され微細化するものと考えられる。また当日の講演においては、本技術の長尺作製プロセスへの適用についても報告する。

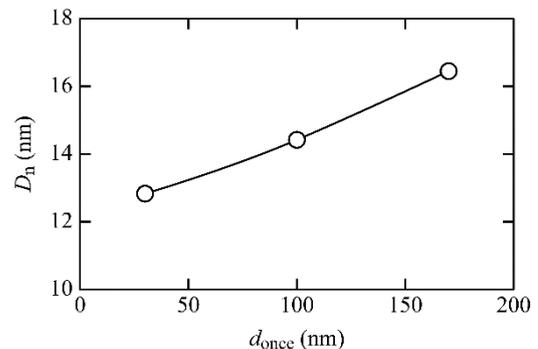


Fig.1 Relationship between  $d_{\text{once}}$  and  $D_n$  of the BZO particles [2].

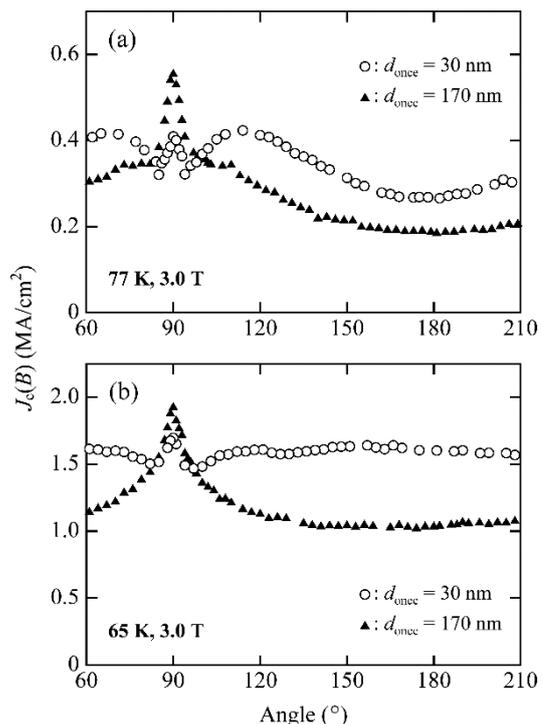


Fig.2 Magnetic field angular dependence of  $J_c(B)$  at (a) 77 and (b) 65 K and 3.0 T of the YGdBCO CCs with BZO fabricated for different  $d_{\text{once}}$  conditions of 30 and 170 nm [3].

## 謝辞

本研究の一部は、平成28年度産総研-東北大学マッチング研究支援事業「極低温強磁場応用を目指したMOD線材の開発」の支援を受け実施した。

## 参考文献

1. K. Kimura, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 25 (2015) p. 6604204
2. K. Nakaoka, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 30 (2017) p. 055008

# Enhancement of in-field critical current density of BaZrO<sub>3</sub> introduced (Y, Gd)BCO coated conductors by TFA-MOD process adopting multiple-coating with reduced once-coat-layer-thickness

SUZUKI Takumi, OOMURA Syunsuke, IMAMURA Kazutaka, INOUE Masayoshi, HIGASHIKAWA Kohei (Kyushu Univ.); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.); NAKAOKA Koichi, IZUMI Teruo (AIST); KISS Takanibu (Kyushu Univ.)  
E-mail: suzuki@ees.kyushu-u.ac.jp

## 1. Introduction

The trifluoroacetate metal-organic decomposition (TFA-MOD) process for REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE: rare earth, REBCO) coated conductors is a low-cost process to provide high critical current density  $J_c$  because of its non-vacuum process. Recently, it has been reported that the critical current density in liquid nitrogen temperature can be increased effectively by reducing once-coat-layer-thickness ( $d_{\text{once}}$ ) in the multiple coating process of BaZrO<sub>3</sub> (BZO) doped MOD-YGdBCO coated conductors [1, 2]. In this study, we have investigated the  $J_c$  properties of the BaZrO<sub>3</sub> doped YGdBCO coated conductors obtained from the multi-thin-layer-coating process over a wide magnetic field and temperature region and an analytical expression for the  $J_c$  as a function  $T$  and  $B$  has been derived by using percolation transition model. Their superconducting properties were compared with that of previous MOD- and PLD processed REBCO coated conductors.

## 2. Experimental

We prepared two samples for comparison with the similar total thickness of 0.53  $\mu\text{m}$  and 0.75  $\mu\text{m}$  with the once-coat-layer-thicknesses of 30 nm and previous 170 nm, respectively. Transport critical current density was measured by the four-probe method with a micro-bridge by the photo lithography. The typical micro-bridge is about 70  $\mu\text{m}$  wide and 540  $\mu\text{m}$  long. We measured the in-field critical current density up to 27 T at temperature from 4.2 K to 77 K. The critical current density was determined using the criterion of  $E=1 \mu\text{V}/\text{cm}$

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the  $J_c$ - $B$ - $T$  characteristics of BZO doped YGdBCO coated conductors. The sample using the  $d_{\text{once}}=30$  nm shows superior in-field  $J_c$  in the all measured conditions than that of the standard coating using 170 nm thick layer for each coating. Moreover, magnetic field angle dependence of  $J_c$  for the sample using the  $d_{\text{once}}=30$  nm increases at all angles of  $J_c$  shown in Fig.2.

As a comparison with the previous PLD processed coated conductor, Fig. 3 shows the  $J_c$ - $B$ - $\theta$  characteristics for BZO doped YGdBCO coated conductors using the  $d_{\text{once}}=30$  nm and to compare PLD processed BHO doped EuBCO coated conductor[3]. We found that the minimum  $J_c$ , which estimated from magnetic field angle dependence, shows even higher value than that of PLD processed EuBCO up to 5 T of magnetic field at 65 K. From these results, the new MOD-YGdBCO process using the thin-once-coat-layer-thickness is very promising for the low field applications. In the presentation, analytical expression for the  $J_c$  using percolation transition model will also be discussed.

## Acknowledgements

This work was supported by the ‘‘JSPS: KAKENHI (16H02334)’’

## References

- [1] T. Izumi *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 27, No. 4, 2017 6601604
- [2] K. Nakaoka *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, No. 3, 2016 8000304
- [3] M. Inoue *et al.*, HFLSM, IMR Tohoku Univ. Annual Report (2015) 30 – 32

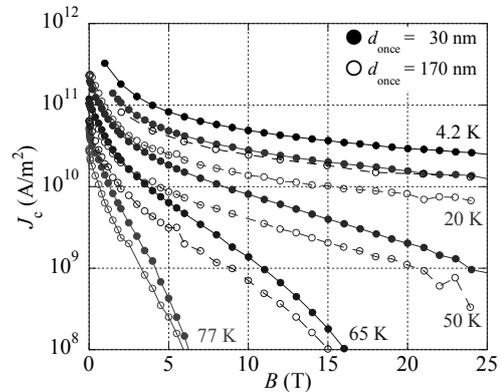


Fig. 1  $J_c$ - $B$ - $T$  characteristics at  $B//c$  for BZO doped YGdBCO coated conductors using the 30- and 170-nm once-coat-layer-thickness, respectively.

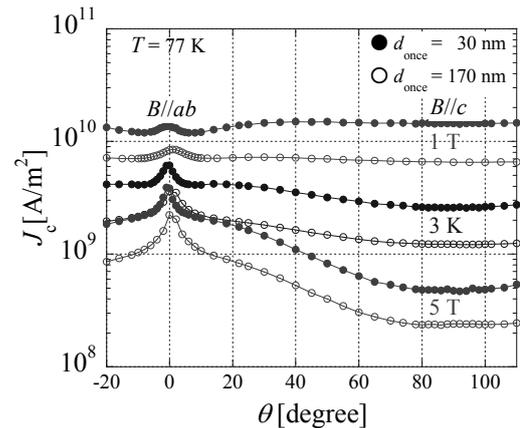


Fig. 2  $J_c$ - $B$ - $\theta$  characteristics at 77 K for BZO doped YGdBCO coated conductors using the 30- and 170-nm once-coat-layer-thickness, respectively.

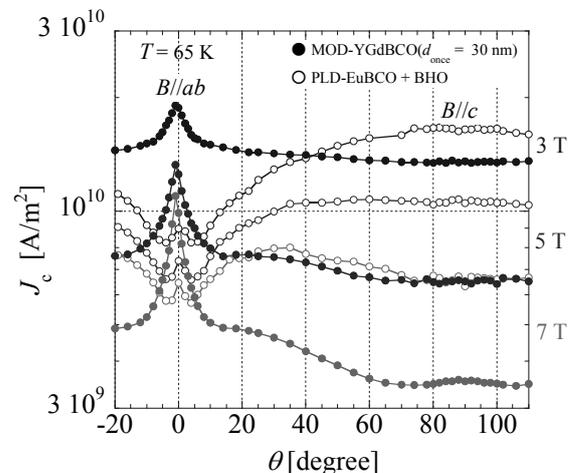


Fig. 3  $J_c$ - $B$ - $\theta$  characteristics at 65 K for BZO doped YGdBCO coated conductors using the 30-nm once-coat-layer-thickness and PLD processed BHO doped EuBCO coated conductor.

# BHO ナノ粒子を導入した MOD-(Y,Gd)BCO コート線材の強磁場臨界電流特性

## High-field $J_c$ properties of MOD-(Y, Gd)BCO coated conductors with BHO nanoparticles

岡田 達典, 今井 悠斗, 淡路 智(東北大金研); 中岡 晃一, 町 敬人, 和泉 輝郎(産総研)

OKADA Tatsunori, IMAI Yuto, AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.); NAKAOKA Koichi, MACHI Takato, IZUMI Teruo (AIST)

E-mail: tatsu.okada@imr.tohoku.ac.jp

### 1. はじめに

臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性の向上は強磁場応用上の重要課題であり、これまでに種々の人工的ピンの導入が試みられてきた。近年、金属有機化合物分解 (MOD) 法による  $BaMO_3$  ナノ粒子添加  $REBa_2Cu_3O_7$  ( $REBCO$ ) 線材が精力的に研究され、比較的高温度域での  $J_c$  特性の向上 [1] が報告されるなど、有効な人工ピンとして注目されている。

一方、MOD- $REBCO$  線材の低温・強磁場における  $J_c$  特性については未解明である。本研究では、 $BaHfO_3$  ナノ粒子添加 MOD-(Y,Gd)BCO 線材に対する低温・強磁場下  $J_c$  測定を試みた。

### 2. 実験方法

$BaHfO_3$  (BHO) ナノ粒子添加 MOD-(Y,Gd)BCO コート線材は、トリフルオロ酢酸 (TFA) を溶媒とした MOD 法により合成した。1 回の塗布-焼成プロセスで合成する膜厚  $d_{coat}$  を従来の TFA-MOD 法に比べて薄くすることで、より微小な BHO ナノ粒子を高密度にランダム分布させることが可能となり、 $J_c$  特性が向上することが知られている [2]。本研究で扱った試料は主に  $d_{coat} = 27$  nm 程度のものであり、レーザーによるブリッジ加工、酸素アニール、スパッタによる Ag 保護層蒸着を施している。

得られた BHO ナノ粒子添加 MOD-(Y,Gd)BCO コート線材に対し、 $4.2$  K  $\leq T \leq 90$  K の広い温度域、 $B = 27$  T までの強磁場下における臨界電流特性測定を行なった。測定には東北大金研強磁場センター所有の 28 T ハイブリッドマグネットおよび 25 T 無冷媒マグネット [3] を利用し、回転型プローブを用いた四端子測定法 ( $E_c = 1 \mu$  V/cm) により  $J_c(B, T, \theta)$  を求めた。

### 3. 結果と考察

得られた結果の一例として、BHO ナノ粒子添加 (Y,Gd)BCO コート線材 (試料 #1) のピンニング曲線  $F_p(B)$  を Fig.1 に示す。磁場は (Y,Gd)BCO の  $c$  軸方向に印加しており、縦軸は各温度でのピンニング力のピーク値  $F_p^{max}$  で、横軸は  $F_p^{max}$  をもたらす磁場  $B_{peak}$  で規格化してある。

$20$  K  $\leq T \leq 65$  K の温度域において、 $F_p(B)$  は低磁場領域を除く中・強磁場範囲で良くスケールしており、広い温度領域に亘って同一のピン止め機構に支配されていると考えられる。また、低磁場領域は異なる規格化パラメータを用いることで良くスケールするため、低磁場領域は双晶境界など他の要因によるピンニングが支配していると考えられる。

一方、 $T = 77.3$  K における  $F_p(B)$  は、 $20$  K  $\leq T \leq 65$  K

で見られたスケール則から逸脱しており、65 K-77.3 K の間でピンニングの様子が異なる。このような急激な変化は、 $T_c$  に向けてのコヒーレンス長  $\xi(T)$  の発散的増大に伴う BHO ナノ粒子サイズと  $\xi(T)$  との大小関係の変化に起因していると推察している。

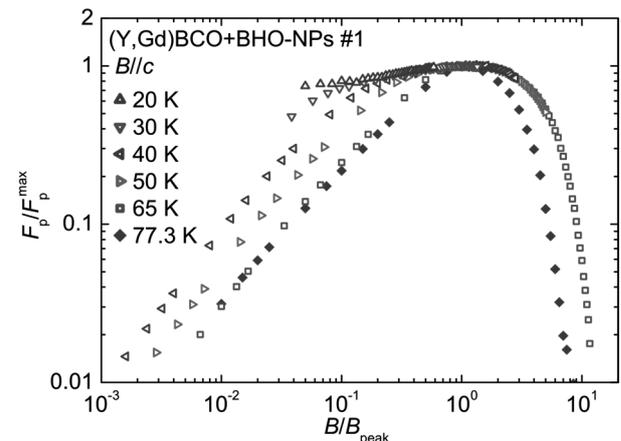


Fig.1 Pinning curves,  $F_p(B)$ , of MOD-(Y,Gd)BCO coated conductor with BHO nanoparticles (sample #1,  $d_{coat} = 27$  nm).

### 4. まとめ

$F_p(B)$  の温度変化より、BHO ナノ粒子添加 MOD-(Y, Gd)BCO コート線材のピンニング機構には、コヒーレンス長と BHO ナノ粒子サイズの大小関係が関与することが示唆された。この描像をより鮮明なものにすべく、BHO ナノ粒子のサイズおよび分布密度の異なる試料に対する測定を予定している。系統的測定を通じ、BHO ナノ粒子添加 MOD-(Y, Gd)BCO コート線材における磁束ピン止め機構の解明および更なる  $J_c$  向上の指針探索を試みたい。

### 謝辞

本研究は、平成28年度産総研-東北大学マッチング研究支援事業「極低温強磁場応用を目指したMOD線材の開発」の支援を受け遂行されました。

### 参考文献

1. 例えば、M. Miura, *et al.*, APEX Vol. 2 (2009) p.023002., Supercond. Sci. Technol. Vol. 26 (2013) p.035008., Sci. Rep. Vol. 6 (2016) p.20436., S. Awaji, *et al.*, Supercond. Sci. Technol. Vol. 23 (2010) p.014006.
2. T. Izumi, *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 27 (2017) p.6601604.
3. S. Awaji *et al.*, Supercond. Sci. Technol. (*in press*).

## フッ素フリーMOD 法 Y123 配向膜における作製時間の短縮 Shortening of synthesis time for fluorine-free MOD Y123 thin films

池田 周平, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 本田 元気, 永石 竜起 (住友電工)  
IKEDA Shuhei, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);  
HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)  
E-mail: c5617042@aoyama.jp

### 1. はじめに

様々な  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7(\text{RE}123)$  超伝導薄膜の作製方法の中でもフッ素フリーMOD 法は、単純な固相反応により 2 軸配向薄膜が短時間で得られることから、工業化に適した手法である<sup>[1]</sup>。これまで我々は Cl を原料溶液に添加することにより 2 軸配向した  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Ba}2342)$  酸塩化物の微細な結晶が膜中に析出し、Y123 の 2 軸配向結晶成長を促進するとともに、磁場中の  $J_c$  を改善することを報告してきた<sup>[2]</sup>。

本研究では FF-MOD 法を用いて短時間で高  $I_c$  Y123 薄膜を作製することを目指し、長尺化が可能な金属 Clad 基板上に Ba2342 酸塩化物を含む Y123 薄膜を様々な条件下で作製し、結晶配向性および超伝導特性を評価した。

### 2. 実験方法

Y, Ba, Cu および Cl を含む有機金属塩溶液を、金属 Clad 基板上にスピコート法により塗布した後、酸素気流中、 $500^\circ\text{C}$  で仮焼して有機物を分解した。仮焼は従来 2 h 行っていたが本研究では  $500^\circ\text{C}$  に到達した時点でヒーター加熱を止め炉冷した。この操作を複数回繰り返すことで目的の膜厚の仮焼膜を作製し、その後  $\text{O}_2(30, 100 \text{ ppm})/\text{Ar}$  フロー中、 $760\text{--}830^\circ\text{C}$ , 1 min–18 h の条件下で本焼成した。最後に酸素気流中で  $450^\circ\text{C}$  でのアニールによってキャリア濃度を最適ドープ状態に制御した。これらの薄膜に対して、XRD による相同定、SEM による微細組織観察、誘導法により液体窒素浸漬下での  $I_c$  の評価を行った。

### 3. 結果と考察

高  $I_c$  化を目的に塗布、仮焼を繰り返すことにより厚膜化を試み、作製条件の最適化や原料溶液に Cl を添加することによって最高  $1.5 \mu\text{m}$  厚までの配向膜を作製した。Fig. 1 に  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , 1 h の本焼成条件で作製した Y123 薄膜の 77 K,  $\sim 0 \text{ T}$  での  $I_c$ ,  $J_c$ 、および Y123(005)ピークの基板の Cu ピークとの強度比の膜厚依存性を示す。膜厚  $0.8 \mu\text{m}$  で  $I_c$  が  $100 \text{ A cm}^{-1}$  を超えたが  $1.0 \mu\text{m}$  以上では  $I_c$  が低下しており、厚い膜に対する焼成条件の最適化が必要であることが示唆された。

FF-MOD 法では不純物のほとんどない平坦な表面を持つ Y123 薄膜が得られるため、焼成後の薄膜に対して再び溶液の塗布、仮焼、焼成を行うことによる厚膜化が可能である。そこで最初の 3 層に Cl ドープ、2 回焼成時の 3 層を Cl フリーとした 6 層薄膜(膜厚  $1.0 \mu\text{m}$ )を作製したところ、 $I_c = 126 \text{ A cm}^{-1}$ ,  $J_c = 1.3 \text{ MA cm}^{-2}$  に大きく改善した。

また、プロセスの短縮のために本焼成、酸素アニール条件の短縮を試みた。Fig. 2 に短縮したプロセスの温度プロファイルを示す。酸素アニール時間を 12 h から 30 min に短縮しても十分に酸素量制御できること、さらに本焼成も短縮可能であ

ることがわかり、従来の約半分の 15 h の全工程で高  $I_c$  薄膜 ( $\sim 90 \text{ A cm}^{-1}$ ,  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  厚)を得ることに成功した。

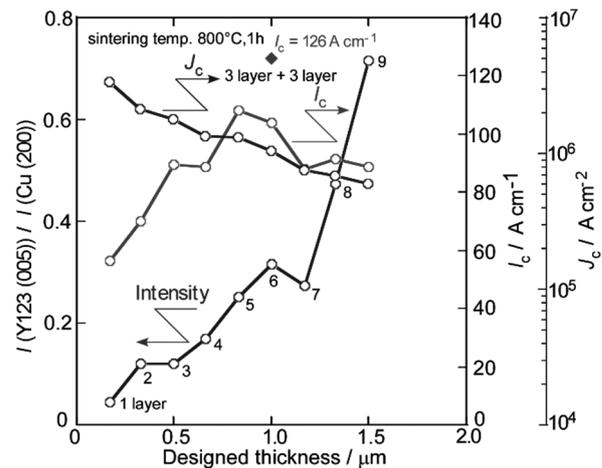


Fig. 1 Thickness dependences of  $I_c$ ,  $J_c$  at 77 K in self field and normalized intensity of Y123(005) peak of XRD by Cu(200) peak intensity from metal substrates.

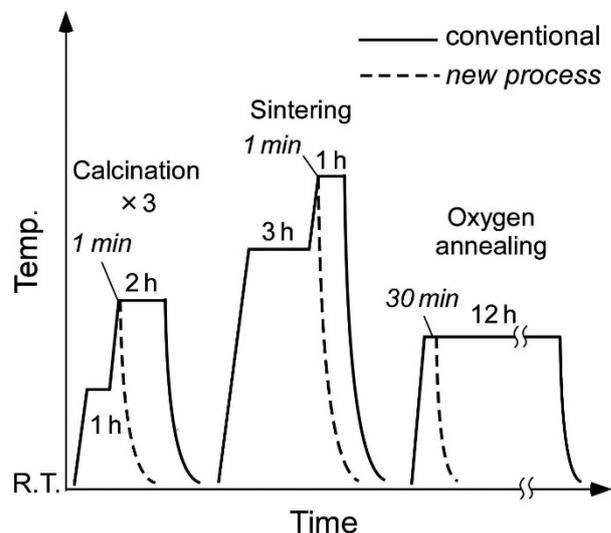


Fig. 2 Conventional (solid line) and new (dashed line) synthesis processes for FF-MOD processed YBCO films.

### 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.

酸ハロゲン化物導入によるフッ素フリーMOD法 YBCO 薄膜の高  $J_c$  化High  $J_c$  properties achieved by introduction of oxyhalides to fluorine-free MOD YBCO thin films

元木 貴則(青学大, JST-ALCA); 池田 周平, 中村 新一(青学大); 下山 淳一(青学大, JST-ALCA);

土井 俊哉(京大, JST-ALCA); 本田 元気, 永石 竜起(住友電工)

MOTOKI Takanori(AGU, JST-ALCA); IKEDA Shuhei, NAKAMURA Shin-ichi(AGU);

SHIMOYAMA Jun-ichi(AGU, JST-ALCA); DOI Toshiya(Kyoto Univ., JST-ALCA); HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki(SEI)

E-mail: motoki@phys.aoyama.ac.jp

## 1. はじめに

フッ素フリーMODの法は、原料にフッ化物を含まない溶液を用いた化学的手法であり、簡単な固相反応によりREBCO相が短時間で得られることから工業化に適した手法であるといえる。これまで我々は、原料溶液へのCl添加によって酸塩化物  $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  が生成しYBCO相の2軸配向を促進し、均質で結晶性の高い薄膜を再現性良く得られることを報告してきた[1,2]。この酸ハロゲン化物のハロゲンサイトはClだけでなく、Brも占有できることが焼結体において報告されている[3]。そこで、 $BaMO_3$  ( $M=Zr, Sn, Hf$ )ペロブスカイト型酸化物を、結晶化促進に効果的なClやBrと共添加することにより、FF-MOD法YBCO薄膜の磁場中  $J_c$  特性の改善を試みた。

## 2. 実験方法

HCl、HBrを所定量加えたY、Ba、CuおよびMを含むフッ素フリーの有機金属塩溶液より、 $SrTiO_3(100)$ 単結晶基板上にスピコート法で塗布後、仮焼した。塗布・仮焼を3回繰り返す、続いて100 ppm  $O_2/Ar$ フロー中、 $800^\circ C$ 、1h焼成した。最後に酸素気流中  $450^\circ C$  でアニールしキャリア濃度を最適ドープ状態に制御した。得られた試料の膜厚は  $\sim 0.4 \mu m$  である。これらの薄膜に対して、XRDによる相同定、SEM、TEMによる微細組織観察、SQUID磁束計による超伝導特性評価を行った。

## 3. 結果と考察

$Ba_2Cu_3O_4X_2$  ( $Ba2342$ )の結晶構造をFig. 1に示す。 $Ba2342$ は層状の構造であり、 $CuO_2$ 面と類似の  $Cu_3O_4$ 面を持つためYBCOとの格子整合性が非常に高く、YBCOの結晶化を促進するはたらきを有することがわかっている。ハロゲン元素としてBrを添加した場合でもYBCO薄膜中に  $Ba_2Cu_3O_4Br_2$  が配向して析出することを確認した。

ハロゲン元素としてClもしくはBrを選択し、不純物金属(Zr, Sn, Hf)と共添加したYBCO薄膜を作製し評価した。得られた試料の不純物金属ドープ量と  $F_p(40 K, 4.8 T)$  の関係をFig. 2に示す。まず、無添加薄膜に比べると、Cl添加やBr添加のみでも  $F_p$  が上昇することがわかった。不純物金属のみを添加しても  $F_p$  改善効果は小さいが、ClやBrと共添加することにより大きく  $F_p$  が増大し、添加する不純物金属の種類によって最適な添加量が異なる傾向が見られた。また、ClとBrを比較すると、Br共添加のほうが  $F_p$  改善に有効であることが明らかになった。無添加薄膜に比べて(Br+Hf1%)もしくは(Br+Sn3%)の共添加により  $F_p$  は3倍以上改善した。当日は、薄膜の特性の焼成条件による変化などについても微細組織と合わせて報告する予定である。

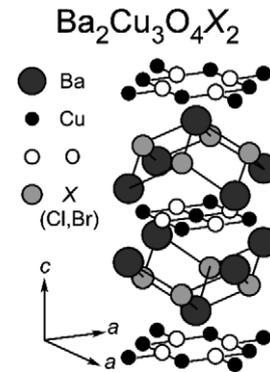


Fig. 1 Crystal structure of  $Ba_2Cu_3O_4X_2$  ( $Ba2342$ ) ( $X=Cl, Br$ ).  $Ba2342$  is a layered compound where  $[Cu_3O_4]^{2-}$  layers and  $[Ba_2X_2]^{2+}$  layers are alternately stacked. The size of  $Cu_3O_4$  plane is almost identical to that of  $CuO_2$  plane in YBCO crystal.

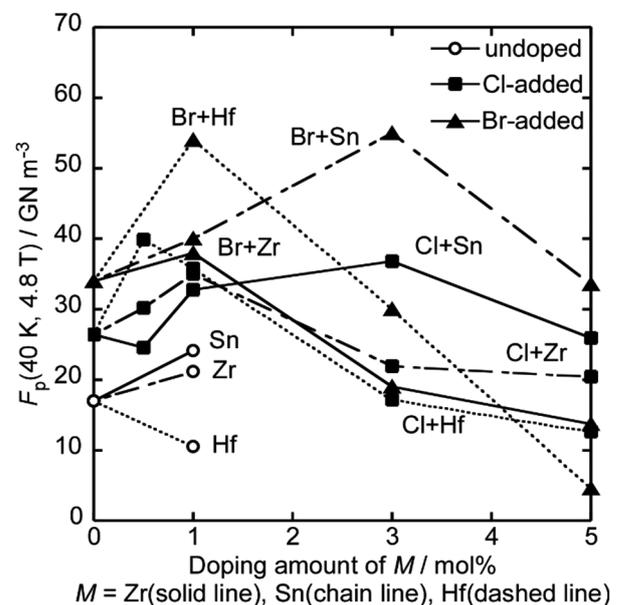


Fig. 2 Relationship between doping level of impurity metal  $M$  ( $M=Zr, Sn, Hf$ ) and  $F_p$  (40 K, 4.8 T) of  $M$ -added YBCO films. Some samples were prepared by co-addition of Cl or Br with  $M$ .

## 参考文献

- [1] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 015006.  
 [2] T. Motoki *et al.*, *Appl. Phys. Express* **10** (2017) 023102.  
 [3] R. Kipka *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424** (1976) 1-4.

# *in-situ*法及び *ex-situ*法によって作製された MgB<sub>2</sub>バルクの 捕捉磁場と臨界電流密度に対する Ti 族元素ドーピング効果

## Doping effects of titanium group elements on the trapped field and critical current density for MgB<sub>2</sub> bulks fabricated by *in-situ* and *ex-situ* methods

高橋 裕平, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大)

TAKAHASHI Yuhei, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)

E-mail: t2216018@iwate-u.ac.jp

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub> 超電導体は磁場中で  $J_c$  が急激に減少するため、これまで捕捉磁場の最高値は 12 K で 5.4 T にとどまっている[1]。MgB<sub>2</sub> の磁束ピン止め特性の向上には、結晶粒の微細化やチタン族元素[2, 3]などの不純物添加が有効である。我々も Ti ドープした *in-situ* HIP (Hot Isostatic Pressing) バルクの捕捉磁場が Pristine バルクより大きく向上することを報告した[4]。一方、チタン族元素をドーピングした *ex-situ* SPS (Spark Plasma Sintering) バルクの捕捉磁場は Pristine バルクよりも向上しない[5]。以上のことから本研究では作製方法の違いによる MgB<sub>2</sub> のピン止め特性に対するチタン族元素ドーピング効果の違いを調査し、そのメカニズムを解明することを目的とした。

### 2. 実験方法

Mg、アモルファス B 及びチタン族元素 (TGE=Ti, Zr) 粉末を Mg<sub>(1-x)</sub>(TGE)<sub>x</sub>B<sub>2</sub> (x=0-0.3) となるように秤量して混練したものを密閉カプセル内で常圧焼結して TGE ドープされたバルク (CAP バルクと呼ぶ) を作製した。バルクの直径は 20 mm、厚さは約 20 mm である。この時点で TGE ドープ効果があることを確認するために捕捉磁場の測定を行った。その後、このバルクを自動乳鉢で粉砕・混合して SPS 処理を施して直径 20 mm、厚さ約 10 mm の SPS バルクを作製した。SPS 処理は 10-100 Pa の真空中において 950-1050°C で 5-15 min 行った。最大印加電流は 1000 A、印加圧力は 50 MPa とした。結晶構造は XRD (X-Ray Diffraction) 法により評価した。捕捉磁場は FCM (Field Cooled Magnetization) で磁場を捕捉させ、バルク表面中心に設置した極低温用ホール素子により測定した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に TGE を 10% ドープした CAP バルクと SPS バルクの XRD パターンを示す。すべての試料で (TGE)B<sub>2</sub> のピークが観測された。また、Ti ドープ、Zr ドープの両方で SPS 前より SPS 後のほうが (TGE)B<sub>2</sub> のピークが大きくなっている。SPS 処理中に残留 TGE が反応して (TGE)B<sub>2</sub> が増加したことや SPS 処理によって (TGE)B<sub>2</sub> の結晶性が向上したことが原因として考えられる。SPS バルク中の MgB<sub>4</sub> と MgO は焼結中に MgB<sub>2</sub> が分解し、MgB<sub>4</sub> が生成し余った Mg が炉内の残留酸素と反応してできたものと考えられる。

Fig. 2 に CAP バルクと SPS バルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。Pristine SPS バルクの捕捉磁場は 20 K で 2.1 T と HIP バルクに匹敵する高い値を示した。CAP バルクでは TGE をドーピングすることで捕捉磁場が向上したが、SPS バルクにおいて TGE ドープバルクの捕捉磁場は Pristine バルクよりも僅かに低下し、TGE ドープ CAP バルクとほぼ同等の値となった。EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) 解析より CAP バルクでは Ti ドープによって未解析領域 (EBSD の解像度 50 nm 以下の結晶または低い結晶性のために回折が確認できない領域) が増加したことから MgB<sub>2</sub> 粒が微細化されたことが示唆される。したがって捕捉磁場向上の主な要因は MgB<sub>2</sub> 粒が微細化されたためだと考えられる。一方、Ti ドープ SPS バルク

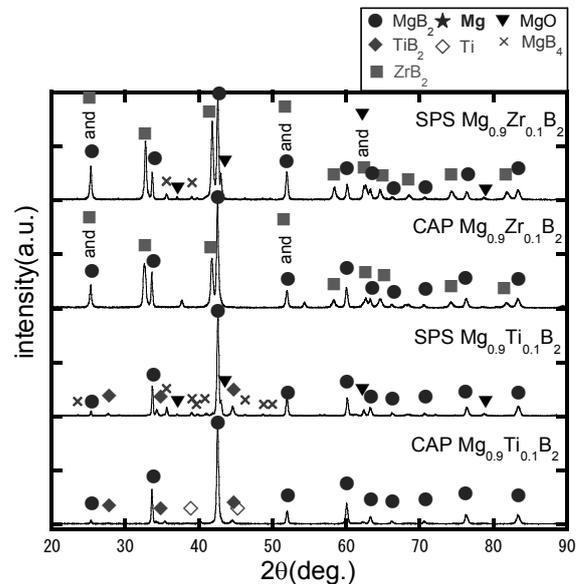


Fig. 1 XRD patterns of the pristine and titanium group elements (Ti, Zr) 10%-doped MgB<sub>2</sub> bulks fabricated by ambient pressure sintering (CAP) and spark plasma sintering (SPS).

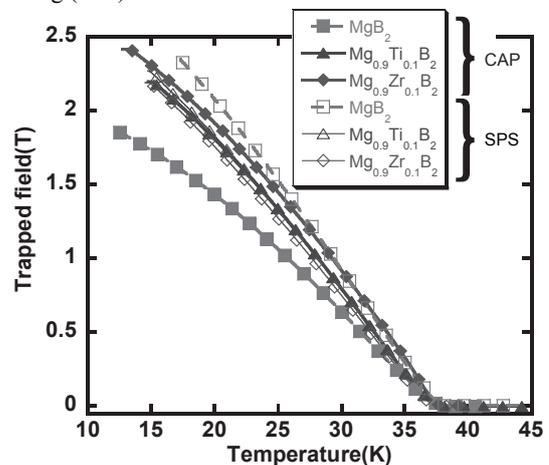


Fig. 2 Temperature dependence of the trapped field for the pristine and titanium group elements (Ti, Zr) 10%-doped MgB<sub>2</sub> bulks fabricated by ambient pressure sintering and spark plasma sintering.

の MgB<sub>2</sub> 粒は Pristine バルクよりも粗大であった。従って、捕捉磁場が低下した。Ti ドープ SPS バルクで粒成長が促進された理由として Ti が焼結助剤として働いた可能性が考えられる。

### 参考文献

1. Fuchs *et al.*, Supercond. Sci. Technol., 26 (2014) 122002
2. Y. Zhao *et al.*, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1154
3. D. Goto *et al.*, Physica C 392-396 (2003) 272
4. T. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015)
5. Y. Takahashi *et al.*, Abstracts of CSJ Conference, 93 (2016) p.41

# Infiltration 法による MgB<sub>2</sub> バルクの作製条件の最適化 II: 微細組織と超伝導特性

## Optimization of fabrication condition of MgB<sub>2</sub> bulk by infiltration method II: Relationship between microstructure and superconducting characteristics

荻野 新, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大)

OGINO Arata, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)

E-mail: tnaito@iwate-u.ac.jp

### 1. はじめに

強力な MgB<sub>2</sub> バルク磁石実現するには緻密化が不可欠である。したがって、MgB<sub>2</sub> バルクは圧力下焼結法(熱間等方圧加圧法、ホットプレス法、放電プラズマ焼結法)や浸透(拡散)法によって作製されることが多い。我々は熱間等方圧加圧(HIP)法で MgB<sub>2</sub> バルク(充填率約 90%)を作製し、4 テスラ級捕捉磁場を得た[1]。HIP 法は MgB<sub>2</sub> バルク磁石の高性能化に非常に有効であるが高コストである。一方、浸透法は特別な加圧炉を使うことなく高充填率 MgB<sub>2</sub> バルクを作製できるが、浸透過程が制御できないことから組織が不均一になることも多い。Giunchi らは B 前駆体と Mg 粉末を鉄製容器に溶接密封する Reactive Liquid-Mg Infiltration 法で充填率 93%の MgB<sub>2</sub> バルクの作製に成功した[2]。ただし、バルク内に未反応 Mg が残留する問題があり、サイズで規格化した捕捉磁場は HIP バルクに比べて低かった[3]。我々は、浸透法と密閉カプセル法を組み合わせることで高充填率 MgB<sub>2</sub> バルクの作製を試みている。最近、カプセル形状の改善により未反応 Mg 残留物がほとんどない MgB<sub>2</sub> バルクの作製に成功し、15.9K においてバルク表面で 2.4 テスラの捕捉磁場を得た[4]。この値は HIP バルクに匹敵する。ただし、バルク表面には比較的大きなクラックが残っており、作製条件の最適化によってより高品質かつ高い捕捉磁場特性を有するバルクが実現できると期待される。そこで、本研究では浸透および生成過程に対する知見を得ることで浸透法による MgB<sub>2</sub> バルク作製の最適条件を明らかにすることを目的とした。前々回の学会では MgB<sub>2</sub> が出来る温度と反応時間について報告した[5]。今回は、微細組織観察と超伝導特性から最適条件を議論する。

### 2. 実験方法

片方を閉じた SUS 管(外径 10 mm、内径 8 mm)を用意し、まず 結晶 B 粉末(純度 99%、粒径 45 μm)を 5 MPa の加圧下で充填した。その B 層の上に Mg 粉末(純度 99.5%、粒径 180 μm)を B と同様の手順で充填した。その後、アルゴン雰囲気中で密封し熱処理した。Mg と B のモル比は 1.1:2、各層厚は 15 mm とした。熱処理温度は Mg の融点より高い 700–900°C、保持時間は 0–9 時間とした。生成物を短冊状もしくは小片に加工して、X 線回折(XRD)による相同定、SEM や EBSD による組織観察や SQUID 磁束計による磁化測定を行った。磁場中冷却着磁法で捕捉磁場を測定した。なお、XRD パターンから生成物の主相が MgB<sub>2</sub> であることが確認されている。

### 3. 実験結果と考察

Fig.1 に熱処理温度 700 および 900°C、保持時間 1 および 9 時間で作製した MgB<sub>2</sub> の 20 K における臨界電流密度の磁場依存性を示す。700°C–9 時間試料が最も高い  $J_c$  および不可逆磁場を示した。高磁場領域(2.5 テスラ以上)では 700°C 試料の  $J_c$  特性が 900°C 試料よりも高いことが分かる。その起源を微細組織観察から考察する。Fig.2 に 700°C および 900°C 試料(保持時間はいずれも 9 時間)の EBSD 画像を示す。薄いグレーは MgB<sub>2</sub>、濃いグレーは Mg、黒色は未解析領域をそれぞ

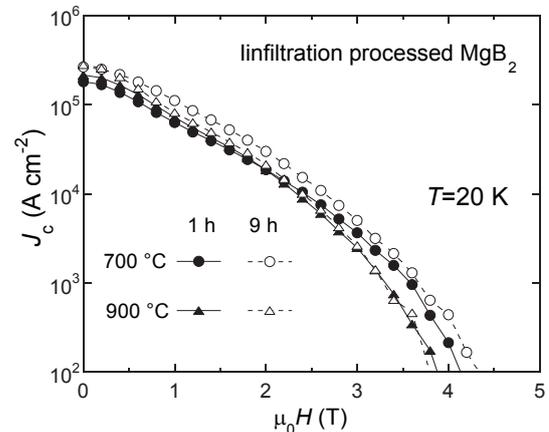


Fig.1: Magnetic field dependence of the critical current density at 20 K for the infiltration processed MgB<sub>2</sub> fabricated at 700 and 900 °C for 1 and 9 h.

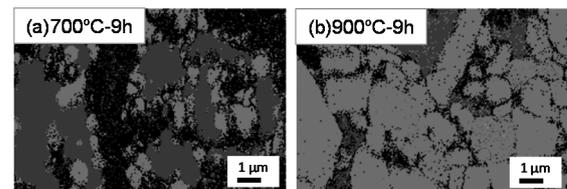


Fig.2: EBSD images of the infiltration processed MgB<sub>2</sub> fabricated at 700 and 900 °C for 9 h.

れ表す。なお、EDS 解析から未解析領域のほとんどは B が占めることが分かっている。700°C 試料では未反応の Mg と B が多く残っており、そのため生成した MgB<sub>2</sub> の割合が非常に小さい。ただし粒サイズは小さい。一方、900°C 試料では MgB<sub>2</sub> 相が大部分を占めるが粒サイズが大きい。従って、700°C 試料の高い  $J_c$  特性は、体積分率が低いにも関わらず微細な MgB<sub>2</sub> 粒境界による磁束ピン止め場所の増加によってもたらされたと考えられる。

### 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費15K04718, 15K04646の助成を受けて実施した。

### 参考文献

1. T. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 095009.
2. G. Giunchi *et al.*, Int. J. Mod. Phys. B **17** (2003) 453.
3. H. Mochizuki *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 105004.
4. T. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 115003.
5. 荻野ほか、2016 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集、p.40.

# 気相輸送 (MVT) 法による大型 MgB<sub>2</sub> 超伝導バルク体の作製

## Fabrication of large MgB<sub>2</sub> superconducting bulks by Mg Vapor Transportation (MVT) method

佐野川 悠 (東京農工大学); 島崎 七海 (東京農工大学); 山本 明保 (東京農工大学, 東京工業大学)  
 SANOGAWA Yu (TUAT); SHIMAZAKI Nanami (TUAT); YAMAMOTO Akiyasu (TUAT, TITECH)

E-mail: s172422y@st.go.tuat.ac.jp

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub> 超伝導体[1]は、金属系として最高の 39 K の臨界温度 ( $T_c$ ) を持つことから、ヘリウム沸点以上の高温度 (10–20 K) の応用に期待が高まっている。また、超伝導バルク磁石は電磁石と比較して、小型化が可能である[2]。一方、MgB<sub>2</sub> の一般的な合成手法である *in situ* 法 ( $Mg + 2B \rightarrow MgB_2$ ) では、Mg 溶解時に生じる空隙が反応後も残存し、充填率が低下 (~50%) するほか、活性の高い Mg が酸化した MgO 等の不純物が生じる。これらは、実効的な輸送電流パスを制限し、臨界電流密度 ( $J_c$ ) と捕捉磁場の低下につながる。そこで本研究では、高密度かつ高純度な大型 MgB<sub>2</sub> バルク体の新しい作製法を開発することを目指し、Mg 気相輸送法 (MVT: Mg Vapor Transportation method) を検討した。

### 2. 実験方法

MVT 法 の 概 念 図 を Fig. 1 に 示 す。円 盤 状 MgB<sub>2</sub> バルク体の前駆体となる円盤状ホウ素ペレットと Mg 源を分離して配置し、Mg 源から蒸発した Mg 蒸気を多孔隔壁を介してホウ素部に輸送、拡散・反応させた。ホウ素を円盤状にプレス成型後、不活性雰囲気中で 800°C、72 h の熱処理をすることで直径 20 mm、厚み 2 mm の円盤状 MgB<sub>2</sub> バルク体を得た。参照とする *in situ* 法 MgB<sub>2</sub> バルク体は、PICT 法により Mg, B 混合粉末を 800°C で熱処理することにより得た。また、MgB<sub>2</sub> をホウ素ペレットに添加する Premix 法[3]を応用した Premix-MVT 法により直径約 20 mm、厚み約 5 mm のバルク体を得た。X 線回折により構成相を、SEM・EDX により微細構造・局所組成を、自製磁気特性評価システムにより捕捉磁場を、SQUID VSM と PPMS により  $T_c$  と  $J_c$  を評価した。

### 3. 結果と考察

MVT 法により作製した MgB<sub>2</sub> バルク体の充填率は 80% 以上であり、従来の *in situ* 法と比較して大幅に向上したが、巨視的クラックが生じた (Fig. 2(a), Fig. 3(a))。クラックの発生は MgB<sub>2</sub> 生成時の体積変化に由来すると考えられる。一方、Premix-MVT 法で作製した試料では、体積変化が緩和されクラックは生じなかった (Fig. 3(b))。また、Fig. 2(b), (c) に示すように、*in situ* 法で作製した試料ではみられた数十  $\mu\text{m}$  の大きさの空隙が、MVT 法で作製した試料ではみられず、緻密な構造が得られた。粉末 XRD より、MVT 法で作製した試料中の MgO 不純物の割合は約 2 at% であり、*in situ* 法で作製した試料と比較して約 1/3 に低減したことがわかった。Fig. 4 に示すように、MVT 法で作製した試料の 20 K における  $J_c$  は、*in situ* 法と比較して 2 倍以上高い 800,000 A/cm<sup>2</sup> に達した。これは空隙と不純物が減少し、輸送電流パスが増大したことによると考えられる。試料の捕捉磁場測定結果については当日報告する。

### 4. 結論

高密度かつ高純度な大型 MgB<sub>2</sub> バルク体の新しい作製法として、Mg 気相輸送法 (MVT) を考案した。Premix-MVT 法により、従来の *in situ* 法で作製した試料と比較して高密度で MgO 不純物の少ない試料を作製することに成功した。さらに、*in situ* 法の 2 倍の  $J_c$  特性を持つことから、MgB<sub>2</sub> バルク磁石合成法として高いポテンシャルがあると期待できる。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費若手研究 (A)、文部科学省元素戦略プロジェクトの支援を受けて行ったものである。

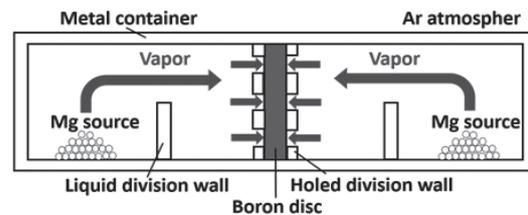


Fig. 1 Conceptual diagram of MVT method.

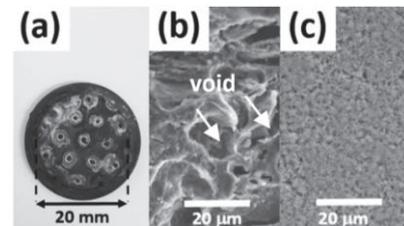


Fig. 2 Appearance and microstructure of MgB<sub>2</sub> bulks. (a) Photograph of a bulk prepared by MVT method. (b), (c) High magnification secondary electron images for the samples prepared by *in situ* (b) and MVT (c) methods.

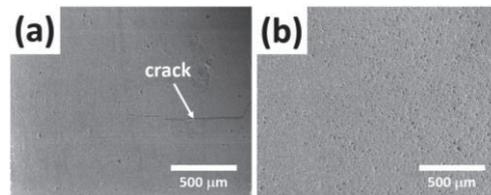


Fig. 3 Low magnification secondary electron images for the samples prepared by MVT method (a) and Premix-MVT method (b).

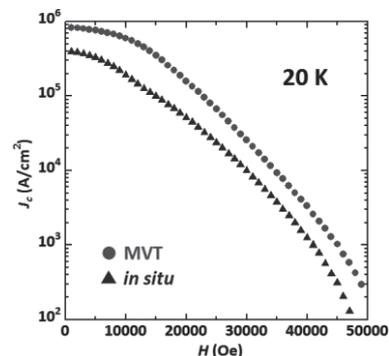


Fig. 4 Magnetic field dependence of critical current density ( $J_c$ ) at 20 K for the samples prepared by MVT and *in situ* methods.

### 参考文献

1. J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410**, 63 (2001).
2. A. Yamamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 032601 (2014).
3. I. Iwayama *et al.*, *Physica C* **460**, 581 (2007).

## IBAD-MgO プロセスに向けた MOD 法による金属基材表面の平坦化

## Planarization of metal substrate surface by MOD method for IBAD-MgO process

廣瀬 湧一, 敷田 達也, ジャー アロク, 堀出 朋哉, 松本 要(九工大)

HIROSE Yuichi, SHIKITA Tatsuya, JHA Alok, HORIDE Tomoya, MATSUMOTO Kaname (Kyushu Institute of Technology)

E-mail: matsu@post.matsc.kyutech.ac.jp

### 1. はじめに

ハステロイ合金等の金属テープ上に 2 軸配向化した中間層を形成し、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO, RE: Rare Earth) 超伝導層を成膜させ、薄膜テープ線材化する方法が実用化されつつある。一般に IBAD-MgO 層は層厚が 4 nm 程度で最もよく配向するので、金属基板表面ラフネスは 1 nm 程度に抑える必要がある。現在は機械研磨や電解研磨によるハステロイ基板の平坦化が主流であるが、より低コストで仕上げる方法として金属有機化合物分解 (Metal Organic Decomposition: MOD) 法による平坦化手法も検討され始めている。そこで本研究では、圧延上りのハステロイ基板上に MOD 法によって Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> アモルファス薄膜層を形成することでハステロイ金属基板表面を平坦化することを検討した。本研究では Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングを繰り返すことでこの目標をクリアすることを目指した。また得られた基板上には、IBAD 法による MgO 層の形成とともに、中間層や超伝導層の形成も行った。

### 2. 実験方法

イットリウムアセテートテトラヒドレート、ジエタノールアミン、メタノール等を混合させて Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液を作製し、この溶液を圧延上りのハステロイ基板上に、2000 rpm でスピコートして Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を塗布した。その後、不要な有機成分を CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O の形で排出させることを目的として、大気雰囲気中において 500°C で 3 分間の熱処理を行った。この工程を複数回繰り返すことにより基板表面を平坦化した。基板表面のラフネスは DekTak 触針式表面粗さ計を、表面性状の観察には SEM を用いて評価した。また得られた平坦化基板上には、本研究室で所有する IBAD 装置で MgO 層を成膜し、その後 PLD 法により 700°C において CeO<sub>2</sub> 中間層を、800°C において GdBCO 超伝導層の成膜を行い、それらの結晶性の評価とともに FE-SEM による断面観察等を行った。

### 3. 実験結果と考察

成膜前の表面ラフネス Ra は 200 μm 幅で 16.9 nm、5 μm 幅で 12.1 nm であったが、8 回の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングおよび 500°C の熱処理後で、200 μm 幅で 5 nm 以下、5 μm 幅で 1 nm 程度であった。EDX の結果から、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中にはハステロイ基板の構成元素である Ni が観測されなかったことから、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層は IBAD-MgO 法に適した表面の平坦化と拡散防止層としての役割を果たしていると言える。図 1 に基板表面性状の SEM 写真を示す。この上に IBAD-MgO 層を成膜し、続いて PLD 法によってホモエピタキシャル MgO を成膜した。その後、CeO<sub>2</sub> 層と GdBCO 層も成膜した。図 2 には得られた試料の断面 SEM 写真を示す。各層の形成が確認できる。最表面には EDX の分析によれば不要な Ni 等の拡散は確認されていない。今後最適な Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層形成の確立と共に各層の形成条件の最適化が必要である。

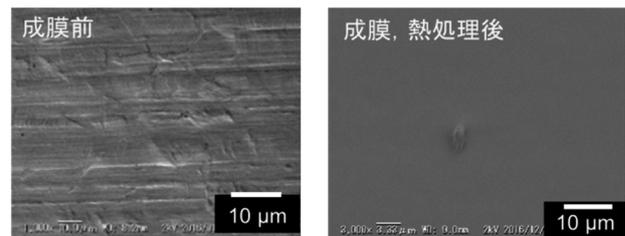


図 1 MOD 法による Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層形成前後の基板表面 SEM 写真。左図は圧延上りのハステロイ表面。右図は 8 回 MOD コーティング後(500°C 熱処理)の基板表面。

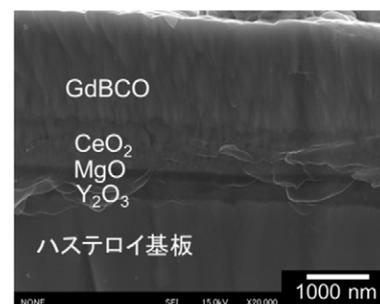


図 2 MOD 法で平坦化した基板上に形成した薄膜多層構造。

REGREB 法を用いた  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  超伝導線材の高速成膜の検討Investigation of High Speed Deposition of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Coated Conductors by the REGREB technique

後藤 大志, 土屋 雄司, 一野 祐亮, 淡路 智(東北大); 松本 要(九工大); 和泉 輝郎(産総研); 吉田 隆(名大)

GOTO Daishi, TSUTUYA Yuji, ICHINO Yusuke, AWAJI Satoshi (Tohoku University);

MATSUMOTO Kaname (Kyushu Institute of Technology); IZUMI Teruo (AIST); YOSHIDA Yutaka (Nagoya University)

E-mail: goto-daishi16@ees.nagoya-u.ac.jp

## 1. はじめに

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (REBCO)高温超伝導線材は磁場中臨界電流密度  $J_c$  の特性が優れる材料として様々な超伝導機器へ応用が期待されている。応用に向けた課題として、REBCO 線材の低コスト化が必要である。特に、REBCO 線材は金属系超伝導に比べ製造プロセスコストが高い。そこで、線材作製速度の高速化が求められている。しかし、代表的な作製法であるパルスレーザー蒸着(PLD)法による REBCO 長尺線材作製時に、レーザー発振エネルギー、発振周波数を大きくし成膜レートを増加させ線材速度を速くすると、線材に  $a$  軸配向粒が発生するため、線材の超伝導特性が維持できない。

これまで、我々は基板上に良好な結晶性を示す REBCO の seed 層を事前に成膜することで、seed 層上に成膜した REBCO の upper 層が比較的広い成膜条件で良好な結晶性を示し、かつ高い  $T_c$  及び  $J_c$  を保つ REBCO Growth using REBCO Buffer-layer (REGREB) 法を開発してきた。特に、upper 層をより低い温度で成膜する手法を Low Temperature Growth (LTG)法と呼ぶ[1]。

本研究では、REGREB 法を用いた線材作製速度の高速化を検討するため、高いレーザー発振エネルギー、発振周波数や速い線材速度で  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO)の upper 層を成膜した中尺線材を評価した。

## 2. 実験方法

SmBCO 線材は、IBAD-MgO 基板上に KrF エキシマレーザー、Reel to Reel System を用いた PLD 法により作製した。また、作製手法として REGREB 法を用いた。ここで、REGREB 法を用いた SmBCO 超伝導線材は、seed 層は膜厚 50 nm、成膜温度 850°C、基板速度 0.28 m/h、レーザー繰り返し周波数 10 Hz、エネルギー密度  $E_{\text{seed}} = 1.6 \text{ J/cm}^2$  とし、upper 層は成膜温度 850°C、基板速度 0.56 m/h、レーザー繰り返し周波数 80 Hz、エネルギー密度  $E_{\text{upper}} = 1.0\text{-}2.3 \text{ J/cm}^2$  として作製した。作製した試料の超伝導特性を液体窒素中にて直流四端子法により測定した。また、X 線回折により線材の結晶構造を同定した。膜厚は誘導結合プラズマ発光分析法を用いて測定した。試料名は REGREB 法を用いた SmBCO 線材を with seed、REGREB 法を用いない線材を without seed とそれぞれ表記する。

## 3. 実験結果及び考察

Fig.1 に各線材の成膜時のエネルギー密度に対する  $a$  軸配向粒混在率を示す。ここで、 $a$  軸配向粒混在率は、 $I_{\text{SmBCO } 200} / (I_{\text{SmBCO } 200} + I_{\text{SmBCO } 005})$  とした。 $I_{\text{SmBCO } 200}$ 、 $I_{\text{SmBCO } 005}$  はそれぞれ SmBCO の  $a$  軸配向粒、 $c$  軸配向粒からの回折ピーク強度である。その結果、without seed 線材では、 $E = 1.6 \text{ J/cm}^2$  以上で  $a$  軸配向粒が確認された。一方、with seed 線材は  $E_{\text{upper}} = 1.9 \text{ J/cm}^2$  まで  $a$  軸配向粒が現れなかった。したがって、SmBCO 層が  $c$  軸配向するエネルギー密度の上限が、REGREB 法を用いることで上昇した。これは、REGREB 法を用いた場合、 $c$  軸配向した seed 層上に upper 層がホモエピタキシャル成長するため  $a$  軸配向粒の発生が抑えられたと考えられる。

Fig. 2 に各線材の成膜時のエネルギー密度に対する  $J_c$  の変化を示す。with seed 線材は without seed 線材よりも全エネルギー密度で  $J_c$  が向上した。without seed 線材は  $E=1.4$

$\text{J/cm}^2$  程度から、with seed 線材は  $E_{\text{upper}} = 1.8 \text{ J/cm}^2$  程度から  $J_c$  が低下し始めた。また、各線材で  $J_c$  が低下し始めるエネルギー密度で作製した線材の膜厚は、with seed 線材で 150 nm、without seed 線材で 250 nm であった。

これらの結果から、REGREB 法を用いて作製した SmBCO 線材は良好な超伝導特性、結晶性を保ちながらの成膜レート的高速化が可能であることが分かった。さらに、線材作製速度の高速化の可能性が示唆された。REGREB 法を用いた seed 層は線材作製高速化に効果的だと考えられる。

今後は、より高いレーザー繰り返し周波数、より速い線材速度で REGREB 法を用いて作製した SmBCO 線材の超伝導特性、結晶配向性を評価し、REGREB 法を用いた線材作製速度の高速化について検討する予定である。

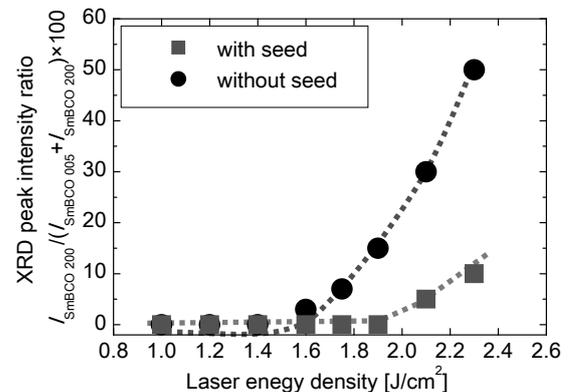


Fig. 1 XRD peak intensity ratio between  $a$ -axis and  $c$ -axis oriented grains in the SmBCO C.C.s with or without seed layers.

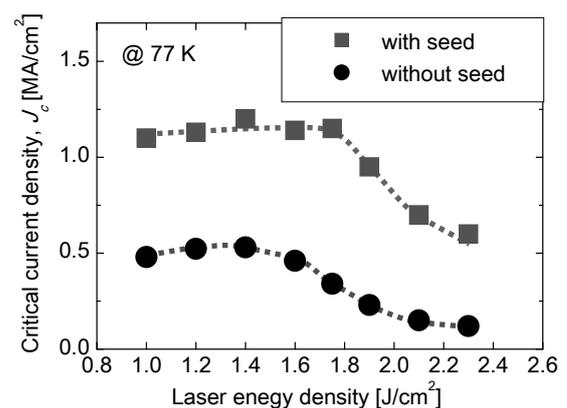


Fig. 2  $J_c$  at 77 K for the SmBCO C.C.s with or without seed layers.

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(25226014, 15H04252, 15K14301, 15K14302, 16K20898), JST-ALCA, 及び名大-産総研アライアンス事業から助成を受けて実施したものである。

## 参考文献

[1] S. Miura, et al.: J. Phys: Conf. Ser., **507**, 022021(2013).

# ナノコンポジット薄膜における YBCO/BZO 界面の構造解析

## Analysis of YBCO/BZO interface in YBCO nanocomposite film

堀出 朋哉(九工大); 亀谷文健(NHMFL); 松本 要(九工大)

HORIDE Tomoya (Kyushu Institute of Technology); Fumitake Kametani(NHMFL);

MATSUMOTO Kaname (Kyushu Institute of Technology)

E-mail: horide@post.matsc.kyutech.ac.jp

### 1. はじめに

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(YBCO)ナノコンポジット薄膜は磁束ピンニングを制御し臨界電流密度( $J_c$ )を向上させるのに有効な構造である。多くの研究者が YBCO ナノコンポジット薄膜中のナノロッドやナノ粒子に関する研究を行い、高い  $J_c$  が報告されてきた。特にナノロッドは高い  $J_c$  を実現するのに有効である。

ナノロッドはパルスレーザー蒸着(PLD)や有機金属気相成長(MOCVD)により形成される。BaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO)、BaHfO<sub>3</sub>(BHO)、Ba<sub>2</sub>NbYO<sub>6</sub> など Ba を有するペロブスカイト酸化物が YBCO 薄膜においてナノロッドを形成することが知られており、さまざまな構造や特性を有する薄膜が作製されてきた。これまでの多くの研究ではナノロッド直径やナノロッド間隔に着目して磁束ピンニングが議論されてきた。理論的にナノロッド直径やナノロッド間隔が磁束ピンニングに及ぼす影響が議論されており、実験的にもナノロッドを有する YBCO 薄膜ではマッチング磁場効果やピンサイズ効果が観察されている。またナノロッドの長さも磁束挙動に大きな影響を及ぼすことが知られており、磁場が  $c$  軸に平行な時は  $c$  軸にまっすぐに伸びたナノロッドが最も効果的なピンニングセンターであると考えられている。ナノコンポジット薄膜においてはこれらよりも小さい 1 nm 以下のスケールの界面や格子欠陥も議論しなければならないことがわかってきた。臨界温度( $T_c$ )や要素ピン力( $f_p$ )はそれぞれマトリックスや界面の原子スケール構造によって決まっている。実際酸素空孔や界面欠陥の評価等も行われてきており、ナノロッドのピンニング特性制御には今後重要な視点となってくると考えられる。このような観点から YBCO ナノコンポジット薄膜におけるマルチスケール構造を解析し、その磁束ピンニング特性への影響を議論することが必要であると考えている。

本研究ではマルチスケール構造のうち YBCO/BaMO<sub>3</sub> (BMO)界面に着目する。BMO と YBCO は BaO 面をともに有しているが、格子ミスフィットは 5-10%であり、半導体エピタキシャル薄膜で観察されている理想的なコヒーレント界面は得られていないことは明らかである。一方で BaO 面の連続性から界面における原子面の連続性も予測される。このように複雑な構造を有すると考えられる YBCO/BMO 界面は詳細な議論がなされていない。本研究では YBCO/BZO に対する高分解能電子顕微鏡観察や電子状態計算、さらにマトリックスの弾性ひずみ評価を行う。これらの結果をもとに YBCO ナノコンポジット薄膜において YBCO/BMO 界面の構造をモデル化し、磁束ピンニングへの影響を議論することを目的に研究を行った。

### 2. 実験方法

パルスレーザー蒸着(PLD)を用いて SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上に薄膜作製を行った。ターゲットは YBCO+BZO、YBCO+BSO、YBCO+BHO とし、BMO 添加量も 0-8.2vol%と変化させた。ナノコンポジット薄膜における YBCO および BMO の格子定数を X 線回折により評価した。高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)を用いて YBCO+BZO 薄膜における YBCO/BZO 界面を観察し、ひずみ分布の解析も行った。さらに第一原理計算を用いて得られた界面電子状態をもとに界面構造を決定する機構を議論した。

### 3. 結果

HAADF-STEM 観察を行った結果、YBCO/BZO 界面から 1 nm 程度の厚さの YBCO において原子構造が乱れている界面層の存在が確認できた。またミスフィット転位が観察され、格子ミスフィットの一部がミスフィット転位により緩和していることが分かった。

図 1 に YBCO(8 unit cells)/BZO(2 unit cells)モデルにおける状態密度の位置依存性を示す [1]。BZO 界面近傍の数ユニットセルにおいて、YBCO の状態密度が、界面から離れた YBCO の状態密度と大きく異なっている。これは界面近傍の数ユニットセルの領域において YBCO の電子状態が BZO から強く影響を受けていることがわかる。これは HAADF-STEM で観察された原子構造が乱れた界面層の厚みとよく一致しており、BZO からの電子的な影響が原子構造の乱れにつながっていると考えられる。

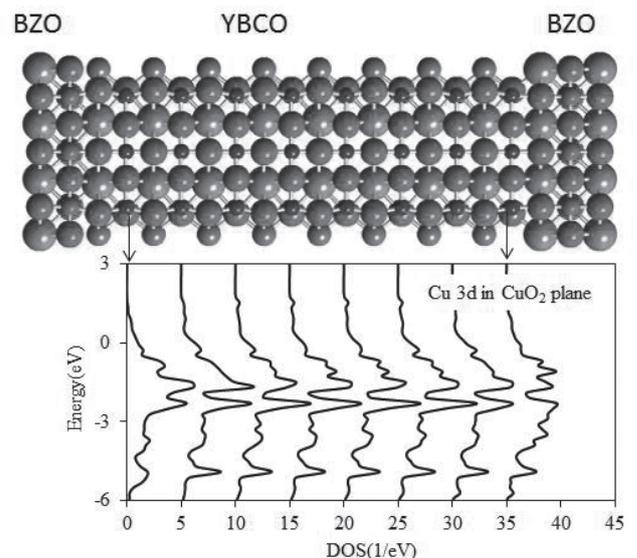


Fig.1 Position dependence of density of states (DOS) in the YBCO/BZO model.

### 参考文献

1. T. Horide et al.: ACS Nano., Vol. 11 (2017) p. 1780

# 間欠回転磁場で作製した RE123 粉末配向体の配向度決定因子 Determination factors of the orientation degrees in RE123 powder samples aligned in modulated rotating magnetic fields

堀井 滋, 土井 俊哉 (JST/A-STEP, 京大); 有本 樹, 野津 乃祐, 西岡 寛広 (京大)  
 HORII Shigeru, DOI Toshiya (JST/A-STEP, Kyoto Univ.);  
 ARIMOTO Itsuki, NOTSU Daisuke, NISHIOKA Tomohiro (Kyoto Univ.)  
 E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

希土類(RE)系高温超伝導体は液体窒素温度を超える臨界温度( $T_c \sim 90$  K)と磁場下で優れた臨界電流特性を有し、液体窒素で冷却する超伝導送電線や強磁場発生装置への応用が期待されている。しかし、実用化には層状構造および粒間弱結合の問題から二軸結晶配向が求められる。

磁場配向は室温で適用可能なエピタキシー技術を使わない新しい三軸結晶配向法[1,2]である。実用超伝導物質  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123)は斜方晶構造を有し、類層構造をもつ高温超伝導体(RE247相)の結果[2,3]の類推からRE123の二軸結晶配向が期待される。しかし、RE123では酸素量 $y$ の増加に伴う正方晶-斜方晶転移により導入される結晶粒内の双晶組織のため、結晶粒レベルで $ab$ 面内方向の磁気異方性が低下・消失の可能性がある。ところが、実際には10 Tの間欠回転磁場でRE123相は二軸結晶配向する[4]。定性的には、双晶組織の形成によって結晶粒内に導入される2種類のドメイン存在比の不均化によるものと考えられるが、よくわかっていない。

本研究では、双晶組織を有するRE123粉末の面内磁気異方性(面内配向度)の決定因子を明らかにするため、粒度分布およびRE種に着目した。前者については、7種類の異なる平均粒径( $D$ ,  $D = 4.5 \sim 46 \mu\text{m}$ , 体積加重平均の値)をもつDy123粉末の磁場配向挙動を調べた。また、後者については、1イオン磁気異方性が異なるY, Dy, Erイオンを含み、磁化容易軸が異なるRE123粉末配向体を様々な磁場印加条件で作製し、高配向度を実現する条件を調べた。

## 2. 実験方法

通常の固相反応法を用いて、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE=Y, Dy, Er)を合成した。なお、本焼成プロセスは圧粉成型したのちに行い、本焼成後は十分に酸素アニールを行った。また、メノウ乳鉢で粉砕したものを磁場配向用に粉末とした。一部、遊星式ボールミルによる微細化した粉末も作製した。これらの粉末を用いて、粉末:エポキシ樹脂=1:10の重量比で混合し、試料回転方式の間欠回転磁場(Fig. 1参照)下で、室温にて配向させた。得られた粉末配向体の $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 各面のX線回折(XRD)パターンから磁化軸を、ロックアップカーブおよび極点図[(103), (005)]から配向状態を明らかにした。

## 3. 結果および考察

一例として、図2に1 Tの間欠回転磁場下で配向させたDy123粉末配向体の(103)極点図を示す。なお、用いたDy123粉末の平均粒径( $D$ )は、図2(a)および2(b)でそれぞれ $46 \mu\text{m}$ および $9.2 \mu\text{m}$ である。1 T以上の磁場条件では、粒度分布によらずどの粉末配向体でも4回対称のスポットを持つ(103)極点図が得られ、大まかにはどの粒径でもDy123粉末は二軸配向することがわかった。しかし、図2からわかるように、 $D = 46 \mu\text{m}$ の配向体と比べて、 $D = 9.2 \mu\text{m}$ の配向体において回折ピークがよりシャープであり、高い配向度を示した。配向エネルギーの観点では粒径が大きいほど有利であるにも関わらず、相反する結果が得

られた。この結果は、二次粒子の形成など、粒子の詳細を明らかにする必要があることを示している。

高臨界電流密度をもつRE123材料の実現には、二軸配向や緻密化(焼結)も重要となる。緻密化を考慮すると、粒径がサブ $\mu\text{m}$ -数 $\mu\text{m}$ 程度の粒子を用いる必要がある。図2(b)で示したように、遊星ボールミルを用いたDy123微粉末でも十分な配向度が得られたことから、本研究により磁場中コロイドプロセス+緻密化でのRE123の材料化が見通せるようになった。

当日は、7種類の異なる平均粒径をもつDy123粉末を用いた結果を示すとともに、各種RE123粉末配向体について、 $\mu_0 H_a$ 、回転速度( $\Omega$ )、静止時間( $t_1$ )の変化に対する配向度の変化についても報告する。

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業(17H03235)の助成を受けて実施したものである。

## 参考文献

1. Kimura *et al.*, *Langmuir* 22 (2006) 3464.
2. Fukushima, Horii *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* 1 (2008) 111701.
3. Horii *et al.*, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 113908.
4. Horii *et al.*, *SuST* 29 (2016) 125007.

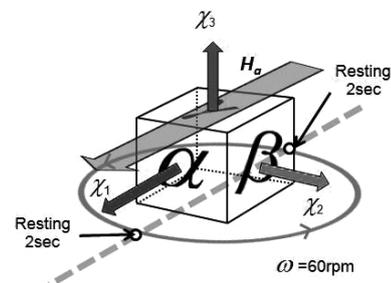


Fig.1 Experimental configuration in a modulated rotation magnetic field (MRF).

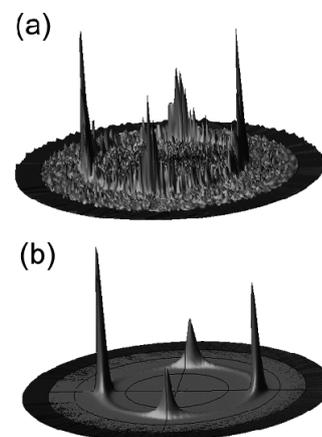


Fig.2 (103) pole figures at  $\alpha$  plane for Dy123 powder samples aligned in MRF of 1 T. [ $D =$  (a)  $46 \mu\text{m}$  and (b)  $9.2 \mu\text{m}$ ]

## Hot-wall PLD による人工ピン導入 REBCO 線材の開発

## Development of BMO doped REBCO coated conductors by the Hot-wall PLD technique

藤田 真司, 柿本 一臣, 五十嵐 光則, 平田 渉, 吉田 朋, 武藤 翔吾, 飯島 康裕, 直江 邦浩(フジクラ);  
淡路 智(東北大); 木須 隆暢(九大)

FUJITA Shinji, KAKIMOTO Kazuomi, IGARASHI Mitsunori, HIRATA Wataru, YOSHIDA Tomo, MUTO Shogo,  
IIJIMA Yasuhiro, NAOE Kunihiro (FUJIKURA); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)  
E-mail: shinji.fujita@jp.fujikura.com

## 1. はじめに

フジクラでは IBAD/PLD 法を用いた高品質な長尺 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(REBCO)線材の製造, 開発を行っている. 近年, 我々は磁場中  $J_c$  を向上させるため, Hot-wall 方式の PLD 装置を用いた人工ピン導入 REBCO 線材の開発を行っており, 成膜条件最適化の結果, 数 10 m 長で量産ピンなし線材と同程度の  $I_c$  均一性を有する線材が得られている[1-2]. 今回 Hot-wall PLD 方式で作製した BHO 導入 EuBCO 線材について, 磁場中特性の REBCO 膜厚依存性を調査した.

## 2. 線材作製

75  $\mu\text{m}$  厚, 12 mm 幅の Hastelloy<sup>®</sup>テープ上に IBAD-MgO 層を含む中間層薄膜を成膜した基板の上に, 人工ピンとして BaHfO<sub>3</sub> を 3.5 mol%ドープした EuBCO ターゲットを使用して Hot-wall PLD 装置で REBCO 層を成膜した. REBCO 層上には Ag を 2  $\mu\text{m}$  スパッタ蒸着した. PLD 成膜条件として, 蒸着速度が(A) 5~6 nm/sec, (B) 20~30 nm/sec の 2 つの条件を適用し, 膜厚をそれぞれ約 1~6  $\mu\text{m}$  の範囲で 3 サンプルずつ作製した. サンプルの諸元を Table 1 に示す. さらに長尺線材として Table 1 の B-2 と同条件で 300 m 長の線材を作製した.

## 3. 評価方法

フォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより 30  $\mu\text{m}$  程度  $\times$  1 mm 長のマイクロブリッジを形成したサンプルを, He ガスで冷却し, 磁場を印加して四端子通電法で  $I$ - $V$  測定を行った. 臨界電流  $I_c$  の電界基準は 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  とし, 10 mm 幅換算  $I_c$  [A/cm] は測定した  $I_c$  に, 77.3 K, self-field におけるブリッジ加工前後の  $I_c$  比を掛けて算出した.

## 4. 結果

横軸を REBCO 膜厚として, 各サンプルの 30 K, 7 T における  $B // c$  の  $I_c$  ( $I_c(c)$ ) と,  $I_c$  の磁場角度依存性における最小値 ( $I_c(\text{min.})$ ) を Fig. 1 に示す. どちらの成膜条件のサンプルも膜厚が厚くなるに従って  $J_c$  が低下しているが, この傾向は 77.3 K, self-field における  $I_c$  の膜厚依存の傾向と同じである. 成膜条件 A のサンプルでは  $I_c(c)$  が  $I_c(\text{min.})$  より高くなっているが, 成膜条件 B のサンプルは  $I_c(c)$  と  $I_c(\text{min.})$  がほぼ同じであり, その値は成膜条件 A のものと同程度である. 従って,  $I_c(\text{min.})$  に着目すれば, どちらの成膜条件も同程度の特性となり, 生産性を考慮すると成膜条件 B の方が実用的である.

成膜条件 B で作製した 300 m 長の線材の TapeStar<sup>™</sup> による長手方向の  $I_c(77.3\text{K}, \text{s.f.})$  分布を Fig. 2 に示す. REBCO 膜厚は 2.6  $\mu\text{m}$ , 線材端部の通電  $I_c(77.3\text{K}, \text{s.f.})$  は 574 A/12mm であった.  $I_c$  分布の標準偏差  $\div$  平均値で定義した  $I_c$  均一性は 2.6% であり, 人工ピンを導入していない長尺線材と同程度の均一性が得られた.

## 5. まとめ

異なる蒸着速度で作製した BHO 導入 EuBCO 線材について, 磁場中  $I_c$  の REBCO 膜厚依存性を調査した. その結果, 蒸着速度が遅ければ  $B // c$  の  $I_c$  は向上するが, 30 K, 7 T では  $I_c$  の磁場角度依存性における最小値は, 蒸着速度の速い

サンプルと同程度であり, 膜厚依存性も同様の傾向であった. 蒸着速度の速い成膜条件で 300 m 長の線材を作製し, 人工ピンを導入していない量産線材と同程度の長手  $I_c$  均一性を確認した.

Table 1 Specifications of BHO doped EuBCO samples.

Index	Deposition Condition	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	$I_c(77.3 \text{ K, self-field})$ [A/12mm]
A-1	A	0.9	346
A-2	A	2.2	599
A-3	A	5.1	845
B-1	B	1.1	339
B-2	B	2.4	580
B-3	B	6.2	1006

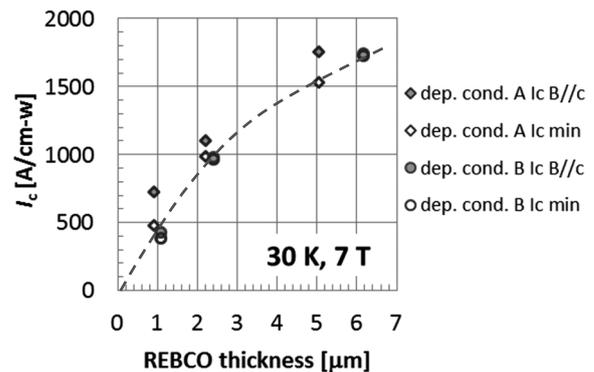


Fig. 1 REBCO thickness dependence of  $I_c$  at 30 K, 7 T. The closed symbols indicate the values of  $I_c$  at  $B // c$ , and the open symbols indicate the minimum values in the magnetic field angle dependence of  $I_c$ .

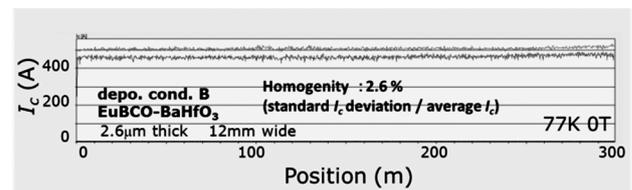


Fig. 2 Longitudinal  $I_c$  distribution of a EuBCO-BHO tape with length of 300 m.

## 謝辞

この成果の一部は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業の結果得られたものである.

## 参考文献

- [1] S. Fujita *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 93 (2016) p.142.
- [2] Y. Iijima *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 27, No. 4, (2017) 6602804.

# ナノロッドを形成する $\text{Ba}_2\text{SmNb}_2\text{O}_6$ と $\text{BaHfO}_3$ を添加した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導膜の微細組織と超電導特性

## Microstructures and superconducting properties of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconducting films added $\text{Ba}_2\text{SmNb}_2\text{O}_6$ and $\text{BaHfO}_3$ formed nanorods

一瀬 中(電中研); 草深 佑真, 一野 祐亮, 土屋 雄司, 吉田 隆(名大)

ICHINOSE Ataru (CRIEPI); KUSAFUKA Yuma, ICHINO Yusuke, TSUCHIYA Yuji, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)

E-mail: ai@criepi.denken.or.jp

### 1. はじめに

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE:希土類元素)超電導体は液体窒素温度において磁場中の臨界電流密度の低下が緩やかであることから、液体窒素温度での応用が期待され、線材化研究が精力的に行われた<sup>1</sup>。しかし、超電導の異方性が大きいと、磁場を結晶の  $c$  軸方向に印可すると、 $ab$  軸方向に印可した場合に比べて、臨界電流密度の低下が著しい。これを解決するために、超電導体の  $c$  軸方向に量子化磁束の動きを止める nm レベルの不純物ナノロッドを挿入する人工ピンニングセンター(人工ピン)の研究が行われてきた<sup>2,3</sup>。ナノロッドを形成する材料に Ba を含んだペロブスカイト構造( $\text{ABO}_3$ , A:Ba)を基本構造とする材料の一群がある。ペロブスカイト構造の B 金属の種類を変えると、ナノロッドの径、ナノロッドの直線性等のナノロッドの形態が変化することが知られている。ナノロッドの形態は、材料を変えるだけでなく、成膜条件の中で特に作製温度によって大きく変化することが知られている。また、同様な構造を有する  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$  はナノロッドを形成しない<sup>4</sup>。このように、ナノロッドの形態制御は添加する材料を変えることで容易に制御できると考えられる。今回は、作製方法は同条件で、径の太いナノロッドを形成するダブルペロブスカイト構造の  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  と径の細いナノロッドを形成する  $\text{BaHfO}_3$  の 2 種類の不純物材料を添加した超電導膜<sup>5</sup>の内部組織および超電導特性を調べた。

### 2. 実験方法

ナノロッドを挿入した  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  膜は Nd:YAG レーザー(266 nm)を用いてターゲット交換による PLD 法で作製した。不純物材料の添加量は、照射パルス数を制御し、8.5 vol%  $\text{BaHfO}_3$ , 32 vol%  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  とした。得られた膜をブリッジ加工して、四端子法で臨界電流特性を測定した後、ブリッジ部分から集束イオンビーム装置を用いて透過電子顕微鏡観察用の試料を作製した。内部組織は、透過型電子顕微鏡(JEM-2100F)を用いて断面・平面組織の観察およびエネルギー分散型 X 線分析により元素分析を行った。

### 3. 結果および考察

図 1 の (a) に 8.5vol%  $\text{BaHfO}_3$ , (b) に 32vol%  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ , (c) に 8.5vol%  $\text{BaHfO}_3$  と 32vol%  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  を添加した  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  超電導膜の平面 STEM 像を示す。 $\text{BaHfO}_3$  のナノロッド径は約 10nm と細く、 $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  のナノロッド径は約 30~40nm と太いことが図 1(a), (b)よりわかる。2 種類のナノロッド材料を添加した平面 STEM 像の図 1(c)より、細い径のナノロッドと太い径のナノロッドが混在していることがわかる。そのため、STEM 像からは 2 種類のナノロッド材料が、それぞれのナノロッドを形成し、径の異なるナノロッドが共存したように思われる。しかし、EDX による元素マッピングを行った結果、細いナノロッドおよび太いナノロッドのそれぞれから Hf と Nb の 2 つの元素が検出され、また、径の大きさに関わらずナノロッドの中心に Nb、輪郭に Hf が分布することがわかった。したがって、図 1(c)に示した径の異なるナノロッドは  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  でないことがわかった。現在のところ、このように 2 種の元素が混在し、径の異なるナノロッドが形成する要因は明らかになっていない。一方、臨界電流特性に関しては、ナノロッドの組成に関係なく、形態によって決まるため、太いナノロッドと細いナノロッドが混在することに対応した臨界電流特性を示した。当日、臨界電流特性について報告する。

### 参考文献

1. NEDO: 超電導応用基盤儀中研究開発(第 II 期)成果報告書, 平成 20 年
2. J. L. Macmanus-Driscoll, et al.: *Nat. Mater.* **3**, (2004) pp. 439-443
3. 松本 要, 戦略的創造研究推進事業 CREST, 「ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発研究終了報告書」, 平成 20 年
4. 一瀬 中, 他: 日本金属学会誌第 74 巻第 7 号 (2010)409-415.
5. Y. Kusafuka, et al.: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 93 (2016) p.88

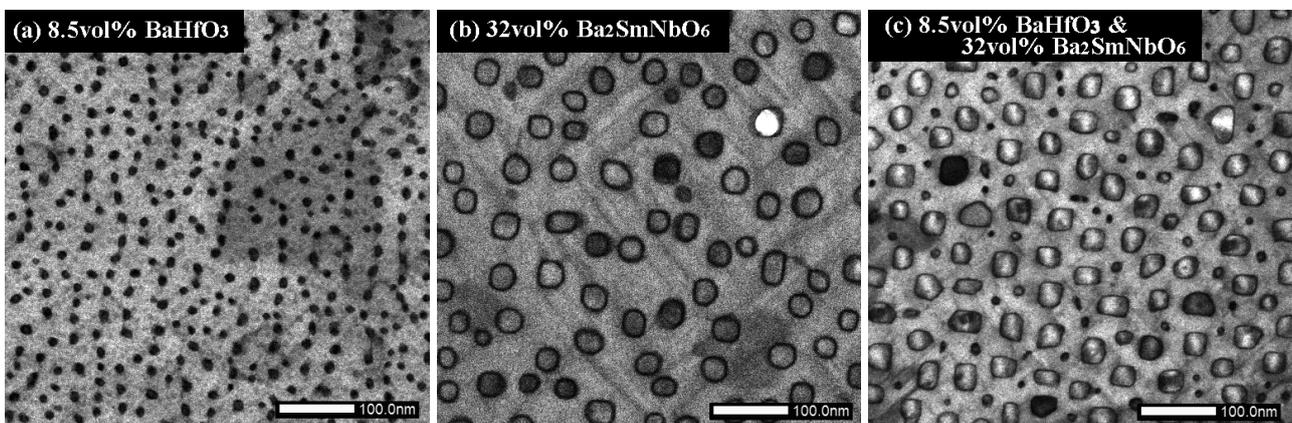


Fig. 1 Plan-view STEM image of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconducting films added (a) 8.5vol%  $\text{BaHfO}_3$ , (b) 32vol%  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$  and (c) 8.5vol%  $\text{BaHfO}_3$  and 32vol%  $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ , respectively.

# LTG 法により作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超伝導線材における 臨界電流のひずみ特性の評価

## Strain effect on critical current of BaHfO<sub>3</sub>-doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> coated conductors fabricated with LTG technique

森 舜介, 道木 裕也, 土屋 雄司, 一野 祐亮 (名大); 菅野 未知央 (KEK); 和泉 輝郎 (産総研); 吉田 隆 (名大)

MORI Shunsuke, DOKI Yuya, TSUCHIYA Yuji, ICHINO Yusuke (Nagoya Univ.);  
SUGANO Michinaka (KEK); IZUMI Teruo (AIST); YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)  
E-mail: mori.syunsuke@f.mbox.nagoya-u.ac.jp

### 1. 緒言

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO: RE=Y 及び希土類) 超伝導体は、従来型超伝導体と比較して臨界電流密度  $J_c$  や臨界温度  $T_c$  が高いことから強磁場超伝導機器に応用する材料として適している。また、我々の研究グループでは低温成膜(LTG: Low Temperature Growth)法を用いて作製した BaHfO<sub>3</sub>(BHO) 添加 SmBCO 薄膜が、人工ピンニングセンター(APC)の導入により低温(20~40 K)・強磁場中において優れた  $J_c$  を示すことを報告してきた<sup>[1]</sup>。

一方で、低温・強磁場下での REBCO 線材の機器応用には、フープ応力などの機械的応力を考慮する必要がある。そのため、超伝導線材のひずみ特性の評価は非常に重要であるが、APC を導入した REBCO 線材のひずみ特性の系統的な評価は報告が少なく<sup>[2]</sup>、77 K 以下の低温における評価はされていない。

そこで本研究では、20~40 K の低温における APC を導入した REBCO 線材のひずみ特性の新たな知見を得ることを目的として、LTG 法を用いて作製した APC を導入した線材の低温における臨界電流  $I_c$  のひずみ特性の評価を行った。

### 2. 実験方法

Nd:YAG パルスレーザー蒸着法において Reel to Reel 装置で LTG 手法を用いて、IBAD-MgO テープ上に BHO を添加した SmBCO 線材の作製を行った。レーザーのエネルギー密度及び繰り返し周波数を 2.5 J/cm<sup>2</sup> 及び 10 Hz、seed 層及び upper 層の成膜温度をそれぞれ 830 °C 及び 780 °C とし、90 Pa の酸素雰囲気下で成膜を行った。このとき、BHO の添加量を 0~2 vol% とした。

$I_c$  ひずみ特性の測定は、4 点曲げ試験法とヘリウムガスフロークライオスタットを組み合わせて自己磁場中、測定温度 20~77 K、印加ひずみ  $\epsilon = -0.35 \sim 0.35\%$  の範囲で行った。

### 3. 実験結果及び考察

図 1 に無添加 SmBCO 線材及び BHO 添加 SmBCO 線材において、 $\epsilon$  に対して  $I_c$  がピークを示すピーク歪み ( $\epsilon_p$ ) の測定温度依存性を示す。 $\epsilon_p$  は  $I_c$ - $\epsilon$  特性を式(1)に示す関数によってフィッティングし算出した。

$$I_c/I_{c,\max} = 1 - a(\epsilon - \epsilon_p)^2 \quad (1)$$

ここで、 $a$  はひずみ感受性を示す。

図 1 に示すように、無添加 SmBCO 線材では低温ほど  $\epsilon_p$  が圧縮側にシフトした。この原因は粒内  $I_c$  ( $I_{c,g}$ ) 及び粒界  $I_c$  ( $I_{c,gb}$ ) の大小関係が変化し巨視的な  $I_c$  の決定機構が変化したためであると考えられる。 $I_{c,gb}$  は圧縮側に  $\epsilon_p$  を持つことが報告されている<sup>[3]</sup>。また、 $I_{c,g}$  と比較して  $I_{c,gb}$  は温度依存性が小さく、77 K で  $I_{c,g}$  と  $I_{c,gb}$  が同程度であることが報告されている<sup>[4]</sup>。以上から、無添加 SmBCO 線材では低温で  $I_{c,gb}$ 、高温で  $I_{c,g}$  と  $I_{c,gb}$  と、巨視的な  $I_c$  の決定要因が移り変わるため、低温ほど  $\epsilon_p$  が圧縮側にシフトしたと考えられる。

一方、図 1 に示すように、BHO 添加 SmBCO 線材では温度に対して  $\epsilon_p$  が変化しなかった。Usami らは BHO 添加 GdBCO 線材の  $I_c$ - $\epsilon$  特性について、粒界に成長した BHO により  $I_{c,gb}$  が小さくなり、巨視的な  $I_c$  が  $I_{c,gb}$  で制限されている可能性があることを報告している<sup>[5]</sup>。つまり、本研究の BHO 添加 SmBCO 線材でも同様に粒界に BHO が成長し  $I_{c,gb}$  が低下したことによって、巨視的な  $I_c$  が常に  $I_{c,gb}$  により決定されたために、 $\epsilon_p$  が温度に対して変化しなかったと考えられる。

今後、単結晶・バイクリスタル基板を用いた LTG-SmBCO 薄膜の  $I_c$ - $\epsilon$  特性の測定により、BHO 添加による  $I_c$ - $\epsilon$  特性への影響を詳細に調査する必要がある。

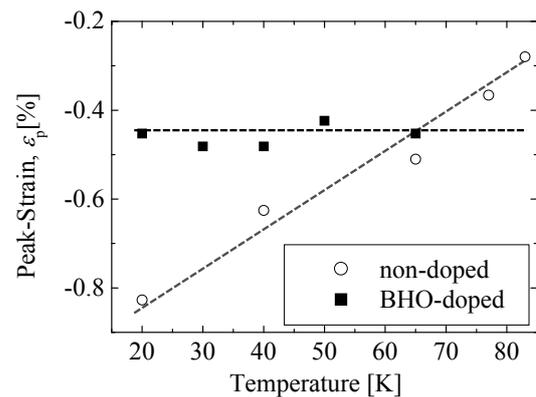


Fig.1 Measurement temperature dependence of Peak-Strain ( $\epsilon_p$ ) for non-doped and BHO-doped SmBCO CC.

### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(25226014, 15H04252, 15K14301, 15K14302, 16K20898), JST-ALCA, 及び名大・産総研アライアンス事業から助成を受けて実施したものである。

### 参考文献

- [1] S. Miura *et al.*: APL Mater. **4** (2016) 016102.
- [2] T. Usami *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 8400104.
- [3] D.C. van der laan, T.J. Haugan, P.N. Barnes: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 027005.
- [4] A. A. Polyanskii *et al.*: Phys. Rev. B **53** (1996) 8687.
- [5] T. Usami *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 075003.