

# 中間熱処理温度が TFA-MOD 法( $Y_{0.77}, Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y + BaHfO_3$ 線材の 磁場中超伝導特性に及ぼす影響

Influence of intermediate heating treatment temperature on in-field  $J_c$  for TFA-MOD  
( $Y_{0.77}, Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y + BaHfO_3$  coated conductors

川浪 隼也, 清水 一輝, 三浦 正志(成蹊大); 吉田 竜視, 加藤 丈晴(JFCC); 中岡 晃一, 和泉 輝郎(AIST)

KAWANAMI Junya, SHIMIZU Kazuki, MIURA Masashi (SEIKEI University);

YOSHIDA Ryuji, KATO Takeharu (JFCC); NAKAOKA Koichi, IZUMI Teruo (AIST)

E-mail: dm186306@cc.seikei.ac.jp

## 1. はじめに

Trifluoroacetates Metal Organic Deposition(TFA-MOD)法  $REBa_2Cu_3O_y$  (REBCO)線材は、低コストかつ高い臨界電流密度( $J_c$ )特性を有するため電力機器応用が期待されている。しかし、マグネット応用に向けて、更なる磁場中  $J_c$  特性の向上が必要である。これまで我々は、TFA-MOD 法 ( $Y_{0.77}, Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  ((Y,Gd)BCO)線材に磁束ピンニング点として  $BaMO_3$  (M=Nb, Sn, Zr, Hf) ナノ粒子を導入することで等方的かつ高い磁場中  $J_c$  特性を得ることに成功している[1]。導入材料によりナノ粒子サイズ及び密度が異なり、その中でも  $BaHfO_3$  (BHO) ナノ粒子を導入した (Y,Gd)BCO 線材 (Y,Gd)BCO+BHO) は最もナノ粒子が微細かつ高密度であり、あらゆる磁場及び温度において最も高い特性を示すことを報告してきた[2]。また、磁場中特性向上に向けたナノ粒子のサイズ及び密度制御の手法として、中間熱処理(Intermediate heating treatment : IHT)が有効であり IHT の導入により BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化に成功している[3]。しかしながら、中間熱処理が(Y,Gd)BCO+BHO 線材の磁場中特性及び微細構造に及ぼす影響は明らかになっていない。

本研究では(Y,Gd)BCO+BHO 線材において中間熱処理温度を 550 °C~600 °C と変化させ、それらが磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

本研究では金属基板上に TFA-MOD 法を用いて、中間熱処理温度を 550 °C~600 °C と変化させた(Y,Gd)BCO+12 vol.%BHO 線材を作製した。本焼成後の超伝導層の膜厚は 300 [nm]である。作製した線材は線材表面を光学顕微鏡、結晶構造を X 線回折(XRD)法、超伝導特性は四端子法、微細構造は透過型電子顕微鏡(TEM)及びエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を用いて評価した。

## 3. 実験結果

Table 1 に中間熱処理を導入した(Y,Gd)BCO+BHO 線材の臨界温度( $T_c$ )を示す。Table 1 より、IHT 温度( $T_{IHT}$ )が (Y,Gd)BCO+BHO 線材の  $T_c$  には影響を及ぼさないことが分かる。次に Fig. 1(a) に 77 K における自己磁場  $J_c$  ( $J_c^{s.f.}$ )を示す。これらの結果より  $T_{IHT}=570$  °C で作製した線材が最も高い  $J_c^{s.f.}=5.8$  MA/cm<sup>2</sup>を示すことが確認された。また、Fig. 1(b) に 77 K、3 T における  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示す。これより  $T_{IHT}=570$  °C で作製した線材は磁場中においても、他の線材と比べて高い特性( $J_{c,min}=0.63$  [MA/cm<sup>2</sup>])を示すことが分かる。

当日の発表では、中間熱処理温度の違いが磁場中特性や微細構造に及ぼす影響について議論する。

Table 1  $T_c$  for (Y,Gd)BCO+BHO CCs

Material	IHT Temperature [°C]	$T_c$ [K]
(Y,Gd)BCO	N/A	90.5
(Y,Gd)BCO+BHO	550 °C	90.7
(Y,Gd)BCO+BHO	570 °C	90.4
(Y,Gd)BCO+BHO	600 °C	90.7

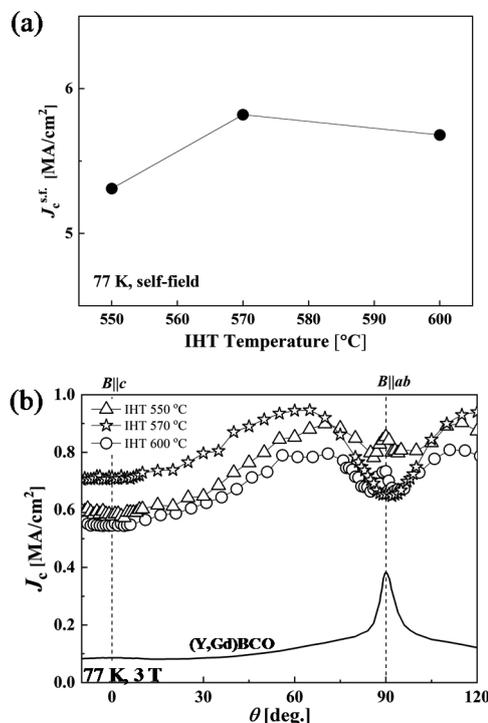


Fig.1 IHT temperature dependence of (a)  $J_c^{s.f.}$ , (b)  $J_c$ - $B$ - $\theta$  properties in TFA-MOD (Y,Gd)BCO+BHO CCs.

## 謝辞

本研究は、JSPS 科研費(17H03239 及び 17K18888)の助成を受け実施したものである。また、本研究の一部は、加藤科学振興会(KJ-2744)の助成を受けたものです。

## 参考文献

1. M.Miura et al., *Scientific Reports* (2016) 20436.
2. M.Miura et al., *NPG Asia Materials* (2017) 9, e447.
3. K. Nakaoka et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 26 (2016) 800304.

# 積層構造が TFA-MOD 法 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+BaMO<sub>3</sub> 線材の 縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響

The influence of multilayered structure on the  $J_c$  in longitudinal magnetic field  
for TFA-MOD REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> +BaMO<sub>3</sub> coated conductors

佐藤 慶一, 平井 康太, 西村 隼, 三浦 正志(成蹊大); 木内 勝, 松下 照男(九工大)

Keiichi Sato, Kota Hirai, Jun Nishimura, Masashi Miura (Seikei University);

Masaru Kiuchi and Teruo Matsushita (Kyushu Institute of Technology)

E-mail: dm186312@cc.seikei.ac.jp

## 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO)超伝導体は、液体窒素下において高い超伝導特性を有するため電力機器への応用が期待されている。特に、九工大の松下照男名誉教授により提案されている縦磁界利用直流超伝導ケーブルは、縦磁界を利用しない従来ケーブルに比べ、大容量送電が可能とされている[1]。REBCO 線材を縦磁界利用直流超伝導ケーブルに応用するためには、縦磁場中臨界電流密度( $J_c$ )を向上させる必要がある。これまで我々は、Trifluoro acetates Metal Organic Deposition(TFA-MOD)法を用いて、BaMO<sub>3</sub>(M=Zr,Hf)ナノ粒子の導入が横磁場及び縦磁場中における磁場中 $J_c$ 特性を向上させていることを報告してきた[2][3]。また、(Y,Gd)BCO層と(Y,Gd)BCO+BMO層を交互に堆積させた積層構造が縦磁場中 $J_c$ 特性向上に有効であることを確認しているが、更なる検討が必要である[4]。

そこで、本研究では更なる縦磁場中 $J_c$ 特性の向上に向け、(Y,Gd)BCO線材、(Y,Gd)BCO層と(Y,Gd)BCO+BMO層を交互に堆積させた ML+BMO線材を作製し、ナノ粒子及び積層構造が縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

本研究では、Fig.1に示すように金属基板上にTFA-MOD法を用いて(Y,Gd)BCO線材、(Y,Gd)BCO層と(Y,Gd)BCO+BMO層を交互に堆積させた ML+BMO線材(ML+BZO, ML+BHO)を作製した。本焼成後の超伝導層の膜厚は、200 [nm]である。作製した線材の結晶性をXRD法、超伝導特性を四端子法で評価した。

## 3. 結果

Table 1にそれぞれの線材の臨界温度( $T_c$ )及び自己磁場 $J_c(J_c^{s.f.})$ を示す。Table 1より、ナノ粒子の導入及び構造が $T_c$ に影響を及ぼさないことが確認された。一方、 $J_c^{s.f.}$ に関しては、ナノ粒子の導入により ML+BMO線材が(Y,Gd)BCO線材よりも高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが確認された[2]。Fig.2に縦磁場中 $J_c$ 特性(77 K)を示す。Fig.2より ML+BHO線材は、ML+BZO及び(Y,Gd)BCO線材に比べ高い縦磁場中 $J_c$ 特性( $J_c=5.2$  [MA/cm<sup>2</sup>] @77 K, 0.2 T)を示すことが確認された。

当日の発表では、積層構造が縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響について報告する。

Table 1. superconducting properties.

Sample	$T_c$ [K]	$J_c^{s.f.}$ [MA/cm <sup>2</sup> ] @77 K
(Y,Gd)BCO	90.5	4.45
ML+BZO	90.4	5.37
ML+BHO	90.6	5.58

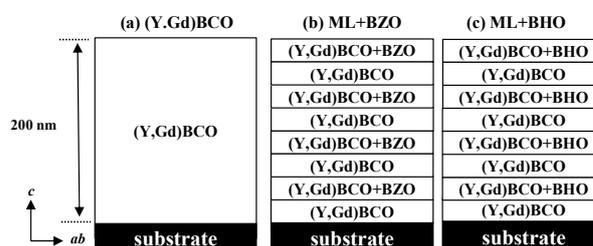


Fig.1 Schematic drawing of (a) (Y,Gd)BCO, (b)ML+BZO and (c)ML+BHO CCs.

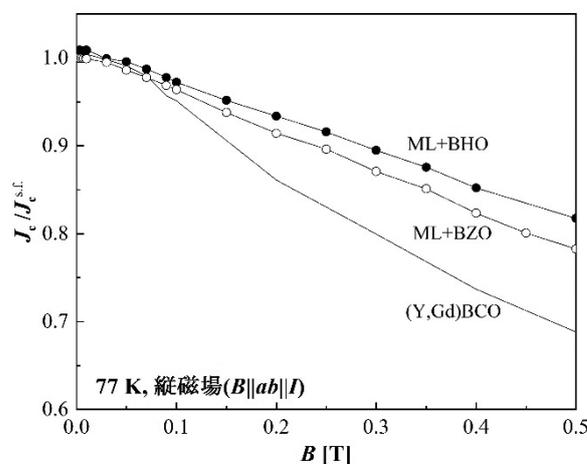


Fig.2 Longitudinal magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K for various TFA-MOD CCs.

## 謝辞

本研究は、パワーアカデミー特別推進研究及び科研費(17H03239及び17K18888)の助成を受け実施したものである。

## 参考文献

1. T. Matsushita *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1574** (2014) 225.
2. M. Miura *et al.*, *NPG Asia Materials* **9** (2017) e447.
3. K. Hirai *et al.*, *ISS2017*(2017.12.,東京).
4. 平井 康太 他,第 79 回応用物理学学会 秋季(2018.9.,名古屋).

# MOD 法による層状酸化物 2 軸配向中間層の作製と物性

## Preparation and physical properties of bi-axially oriented layered oxide buffer layers by MOD method

元木 貴則, 池田 周平, 権藤 紳吉, 下山 淳一(青学大); 中村 新一(TEP);  
土井 俊哉(京大); 本田 元気, 永石 竜起(住友電工)

MOTOKI Takanori, IKEDA Shuhei, GONDO Shinkichi, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama-Gakuin Univ.);  
NAKAMURA Shin-ichi (TEP); DOI Toshiya (Kyoto Univ.);

HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

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

### 1. はじめに

REBCO 薄膜線材は、金属基体上に複数の酸化物中間層を 2 軸配向させ、さらにその上に REBCO をエピタキシャル成長することで製造される。中間層は一般に 1000°C 程度の高温かつ還元雰囲気下で作製されており、通常酸化物絶縁体である。今回は、REBCO と格子整合性の良い導電性中間層の候補材料として層状化合物である  $\text{La}_2\text{AECu}_2\text{O}_6$  (La2126) に着目した。La2126 は Fig.1 に示すように  $\text{CuO}_2$  面を持ち、La サイトへの AE 置換や過剰酸素の導入で 60 K 級の超伝導を示すことが知られている[1]。本研究では、MOD 法を用いてこの La2126 の配向膜の作製および La2126 上への YBCO の成膜を試み、その物性評価を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

La2126 原料溶液は高純度化学研究所製の金属 MOD 溶液を用いて、 $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶基板の上にスピコート法で塗布後、酸素気流中で仮焼した。塗布・仮焼を複数回繰り返し、続いて大気中、900°C で焼成した。さらに得られた La2126 上にフッ素フリー MOD 法を用いて YBCO 薄膜を成膜した。一連の薄膜に対して、XRD による相同定、SEM, TEM を用いた微細組織観察、抵抗率測定、SQUID を用いた超伝導特性の評価を行った。

### 3. 結果と考察

MOD 法を用いて、空气中焼成によって 2 軸配向 La2126 薄膜の作製に成功した。La サイトへの AE ドープを試みているが、現在のところ半導体的な挙動を示しており低抵抗率化には至っていない。

続いて、得られた La2126 上へ低酸素分圧下 ( $P_{\text{O}_2} \sim 10 \text{ Pa}$ ), 820°C で YBCO を成膜し 450°C で酸素アニールした後の表面 XRD パターンを Fig.2 に示す。La2126 が分解することなく、また YBCO 層、La2126 層ともに c 軸配向していることがわかった。また、極点図測定から YBCO, La2126 どちらも強く 2 軸配向していることを確認した。Fig.3 に YBCO/La2126/ $\text{SrTiO}_3$  薄膜の断面 TEM 像および黒丸で示す範囲の電子線回折像を示す。ポイドなどのない均質な組織であり、また La2126 と YBCO はエピタキシャル成長して格子整合性良く接続している様子が観察された。しかし、得られた YBCO 薄膜の  $T_c$  が低下していることから、La2126 と何らかの反応が起こっていることが示唆された。

発表では、La2126 薄膜への高圧酸素アニール効果や YBCO 薄膜の成膜条件と超伝導特性についても報告する予定である。

[1] R. J. Cava, *Science* **247** (1990) 656–62.

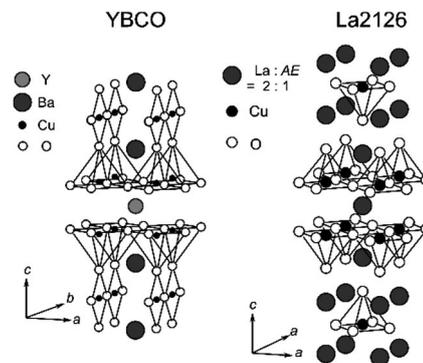


Fig. 1 Crystal structures of  $\text{YB}_2\text{C}_3\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{AECu}_2\text{O}_6$ .  
AE = Ca, Sr

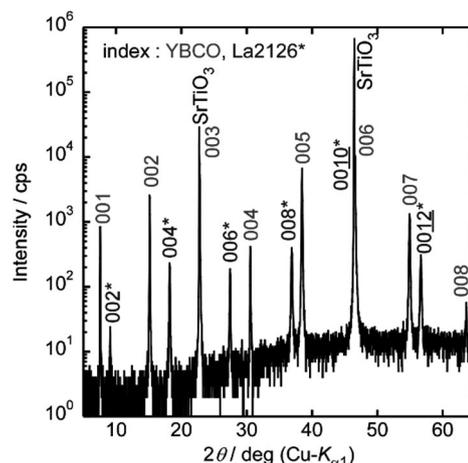


Fig. 2 Surface XRD pattern of YBCO/La2126/ $\text{SrTiO}_3$  film.  
YBCO as well as La2126 are well c-axis aligned.

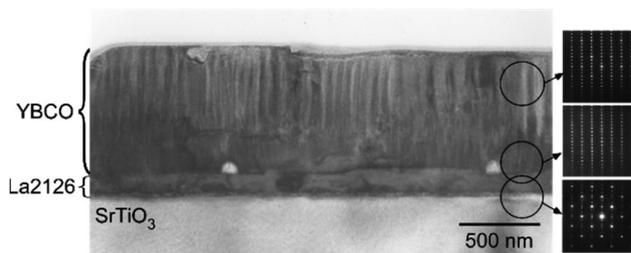


Fig. 3 Cross-sectional TEM image of YBCO/La2126/ $\text{SrTiO}_3$  film.  
Selected area electron diffraction patterns indicate the epitaxial growth of YBCO on the La2126 layer.

本研究の一部は、JST-ALCA, JPMJAL1109 および科研費若手研究(B) 17K14814 の支援を受けたものである。

# 複数回焼成による金属基板上フッ素フリーMOD 法 Y123 薄膜の厚膜化と高 $I_c$ 化 Increase in thickness and increased $I_c$ of fluorine-free MOD Y123 thin films on metal substrates by the multiple sintering

池田 周平, 権藤 紳吉, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 中村 新一 (TEP); 本田 元気, 永石 竜起 (住友電工)  
IKEDA Shuhei, GONDO Shinkichi, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);  
NAKAMURA Shinichi (TEP); HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)  
E-mail: c5617042@aoyama.jp

## 1. はじめに

様々な  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE123) 超伝導薄膜の作製方法のなかでもフッ素フリー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, Br を原料溶液に添加することにより 2 軸配向した  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$  ( $\text{Ba}2342$ ,  $X = \text{Cl, Br}$ ) 酸化ハロゲン化合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>。フッ素フリー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、Fig.1 に示すように本焼成後の薄膜に対して再び溶液の塗布、仮焼、焼成を行う 2 回焼成法による厚膜化が可能で、 $I_c$  の増大に有効であることがわかっている<sup>[3]</sup>。

以上の背景のもと、本研究では長尺化可能な金属 Clad 基板上での Ba2342 を含む Y123 薄膜の作製において、 $I_c$  の改善に向けた厚膜化手法や焼成条件の最適化を進めている。

## 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。この操作を複数回繰り返すことによって膜厚を制御した。本焼成は  $\text{O}_2$  (30, 100 ppm)/Ar フロー中、 $720\text{--}780^\circ\text{C}$ , 1 min–18 h の様々な条件で行い、最後に酸素気流中、 $450^\circ\text{C}$  でのアニールによってキャリアの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, TEM による微細組織観察、誘導法による液体窒素浸漬下での  $I_c$  の評価を行った。

## 3. 結果と考察

3 回焼成により  $I_c(77\text{ K}, \sim 0\text{ T}) \sim 145\text{ A cm}^{-1}$  を示す 9 層薄膜 (膜厚  $\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ) が得られた。この薄膜の上に再度溶液の塗布・仮焼を繰り返し、4 回目の本焼成を行うことで 12 層薄膜 (膜厚  $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ) を作製した。この薄膜の断面 TEM 像を Fig.2 に示す。膜厚を  $2.0\ \mu\text{m}$  まで厚くしても表面が平坦で膜中に Ba2342 が分散した配向膜が成長していることが分かる。Fig.2 中に (a)(b) で示した範囲の電子線回折像を Fig.3(a)(b) にそれぞれ示す。観察範囲において薄膜上部も強く 2 軸配向しており、金属基板表面、中間層、Y123 層が格子整合性良く積層していることが確認された。Fig.4 に膜厚と  $I_c(77\text{ K}, \sim 0\text{ T})$  の関係を示す。従来の 1 回焼成による厚膜化手法では、膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  で  $I_c = 100\text{ A cm}^{-1}$  を超えるが  $1.0\ \mu\text{m}$  以上では  $I_c$  が低下していく傾向がみられた。一方複数回焼成法では膜厚を増すにつれて  $I_c$  が向上し、膜厚  $2.0\ \mu\text{m}$  で  $I_c$  は  $\sim 160\text{ A cm}^{-1}$  に大きく改善した。膜厚を  $2.0\ \mu\text{m}$  より大きくすることでさらなる高  $I_c$  化

が期待できる。当日は、酸素アニール条件と臨界電流特性の関係についても議論する予定である。

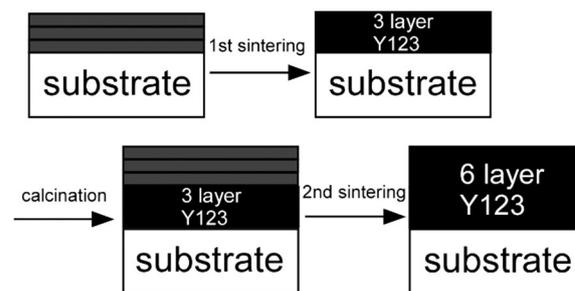


Fig. 1. Schematic illustration of the double-sintering method.

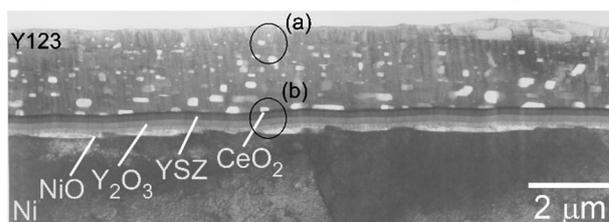


Fig. 2. Cross-sectional TEM image of Y123 film ( $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ) prepared by the quadruple-sintering method.

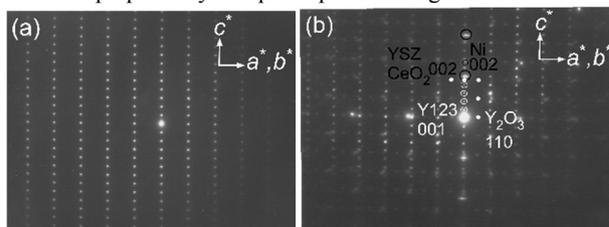


Fig. 3. Electron diffraction pattern of Y123 film ( $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ) prepared by the quadruple-sintering method.

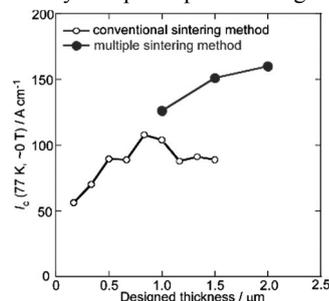


Fig. 4. Thickness dependences of  $I_c$  at 77 K of Y123 films.

## 参考文献

- [1] Y. Ishiwata *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7500804.
- [2] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 044004.
- [3] S. Ikeda *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference* **96** (2018) 23.

# フッ素フリーMOD 法 Y123 配向膜への低温後熱処理による積層欠陥の導入と高 $J_c$ 化 Introduction of stacking faults and improved $J_c$ by low temperature post-annealing for fluorine-free MOD Y123 thin films

権藤 紳吉, 池田 周平, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 中村 新一 (TEP); 本田 元気, 永石 竜起 (住友電工)  
GONDO Shinkichi, IKEDA Shuhei, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);  
NAKAMURA Shin-ichi (TEP); HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)  
E-mail: c5618046@aoyama.jp

## 1. はじめに

様々な RE123 薄膜の作製方法のなかでフッ素フリーMOD 法は均質で平坦な表面を持つ薄膜が短時間で得られることから本質的に量産化に適した手法である[1]が、良質な 2 軸配向膜が得られる焼成条件が狭いことが課題であった。これに対し、我々は原料溶液にハロゲンを添加することにより、熱処理時に析出する酸化ハロゲン化合物が Y123 と高い格子整合性を有することから、再現性よく良質の Y123 薄膜が作製できること[2]や、焼成膜の上に再度塗布・仮焼・焼成を繰り返した 2 回焼成法による厚膜化が  $J_c$  改善に有効であることを示してきた[3]。また、成膜後の薄膜に対して水蒸気を含んだ酸素気流中で後熱処理を行うことで RE247 型の積層欠陥が導入されることを見出し、低磁場下において臨界電流特性改善に有効であることを報告してきた[4]。

以上の背景のもと、本研究は成膜後の薄膜に対して水蒸気を含んだ酸素気流中で系統的に温度および時間を変えて後熱処理を行い、相同定や微細組織観察より後熱処理時に生成する欠陥濃度の制御と積層欠陥生成メカニズムの解明を試みた。

## 2. 実験方法

有機金属塩溶液である(Y, Ba, Cu)のアセチルアセトン塩溶液に塩酸を混合し、SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板の上にスピコートにより塗布した。塗布後に酸素気流中、500°C で仮焼して有機物を分解した。この原料溶液の塗布と仮焼を複数回繰り返す。膜厚を制御した。本焼成は 820°C、 $P_{O_2} = 10$  Pa(O<sub>2</sub>/Ar)の雰囲気下で行い、酸素気流中、450°C での酸素アニールにより酸素量を制御した。成膜後の薄膜に対してさらに、水蒸気を含んだ酸素気流中 300°C で様々な時間後熱処理を行った。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の評価を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に水蒸気を含んだ酸素気流中で 1 min, 1 h, 10 h で後熱処理した Y123 薄膜の表面 XRD パターンを、Fig. 2 に作製した薄膜の後熱処理時間と Y123 と Y247 のピーク強度比の関係を示す。XRD パターンでは 1 min というごく短時間熱処理でも 001 ピークがブロードになっており、積層欠陥の生成が示唆された。また、熱処理時間を延長することで Y123 のピークが Y247 ピーク位置まで連続的にシフトしており、熱処理時間を操作することによって欠陥濃度の制御が可能であることが明らかになった。また、Fig. 2 の Y123 と Y247 のピーク強度比から、10 h の熱処理でも欠陥量は飽和しておらず、追加で後熱処理を行うごとに Y247 ピークが増大し続けていることが分かった。また Fig. 3 に 10 h 後熱処理した薄膜の断面 TEM 像を示す。断面 TEM 像から膜全体に積層欠陥が生成している様子が観察された。講演では後熱処理時間と欠陥濃度、臨界電流特性の関係や後熱処理による微細組織の変化について議論する。

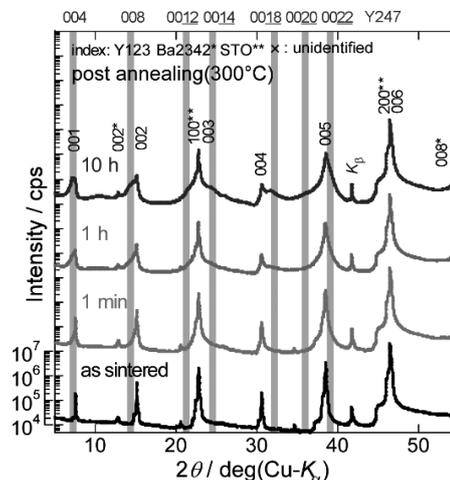


Fig. 1 Surface XRD patterns of Y123 films post-annealed under humid conditions for various time.

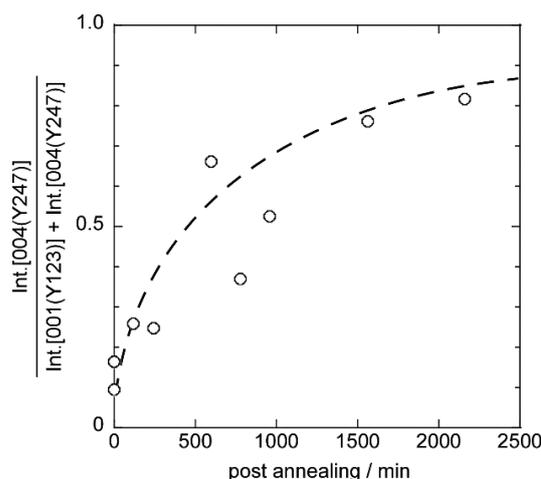


Fig. 2 Relationship between intensity ratio of XRD peaks of Y123 and Y247 and post-annealing time.

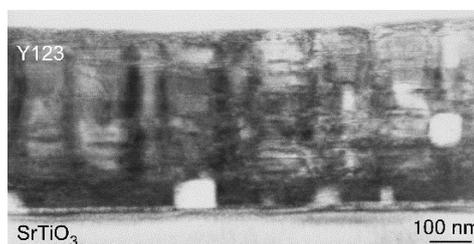


Fig. 3 Cross-sectional TEM image of Y123 film after post-annealing at 300°C for 10 h.

## 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.
- [3] S. Ikeda et al., *Abstracts of CSSJ Conference* **94** (2017) 19.
- [4] S. Gondo et al., *Abstracts of CSSJ Conference* **96** (2018) 22.

## Hot-wall PLD による BHO-EuBCO 線材のピンニング特性

## Flux pinning properties of BHO-doped EuBCO coated conductors fabricated by hot-wall PLD

藤田 真司 (フジクラ, 東北大); 武藤 翔吾, 平田 渉, 吉田 朋, 足立 泰, 柿本 一臣, 飯島 康裕, 大保 雅載 (フジクラ); 岡田 達典, 淡路 智 (東北大); 木須 隆暢 (九大)

FUJITA Shinji (FUJIKURA, Tohoku Univ.); MUTO Shogo, HIRATA Wataru, YOSHIDA Tomo, ADACHI Yutaka, KAKIMOTO Kazuomi, IJIMA Yasuhiro, DAIBO Masanori (FUJIKURA);

OKADA Tatsunori, 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/Hot-wall PLD による高品質な長尺  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (REBCO) 線材の開発・製造を行っており, 近年では磁場中の電流特性を向上させるため, 人工ピンとして  $\text{BaHfO}_3$  (BHO) を導入した EuBCO 線材の開発を行っている. REBCO 成膜時の蒸着速度によってピンニング特性が大きく変わることが分かかってきており, 生産性向上の観点から高速蒸着を検討してきた[1]. また, 人工ピン線材の量産化に向けて, 長尺線材の試作や, 特性の均一性・再現性を確認している[2]. 今回, 試作した長尺線材を含め, ピンニング特性について調査したので, 結果について報告する.

## 2. 線材作製・評価方法

12 mm 幅の Hastelloy® 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 BHO を添加した EuBCO ターゲットを使用して Hot-wall PLD 装置で 20-30 nm/sec の高速蒸着条件で REBCO 層を成膜した. REBCO 層上にはスパッタ法により Ag 保護層を成膜した.

線材長手方向の  $I_c$  分布は, 液体窒素中で磁化法によって評価した. 磁場中  $I_c$  の評価には, フォトリソ-エッチングによりマイクロブリッジを形成したサンプルで, 四端子通電  $I-V$  測定を行った (1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  基準). 測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターにおいて, 超電導マグネット 18T-SM, 20T-SM, 25T-CSM を用いて, ガスマたは液体 He 冷却中で行った.

## 3. 結果および考察

作製した約 640 m 長の長尺線材について, 磁化法により測定した長手方向の  $I_c$  分布の結果を Fig. 1 に示す. 全長の  $I_c$  均一性 ( $I_c$  分布の標準偏差を平均値で割った値) は 2.4 % と, 人工ピンを導入していない GdBCO 長尺線材と同程度であった. 線材端部をサンプリングし,  $I_c$ - $B$  特性を測定した結果を Fig. 2 に示す.  $I_c(4.2 \text{ K}, 24 \text{ T}) = 963 \text{ A}/\text{cm-w}$  であり, この値は人工ピンなし GdBCO 線材の 2 倍程度である. この結果から巨視的ピン力密度  $F_p$  ( $F_p$  の最大値  $F_p^{\text{max}}$  で規格化) の磁場  $B/F_p$  が最大となる磁場  $B^{\text{max}}$  (規格化) に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す. 77.3~4.2 K のすべての温度で良く一致しており, このようなスケール則が成り立つ場合, 不可逆磁場  $B_{\text{irr}}$  は  $B^{\text{max}}$  に比例するため,  $B_{\text{irr}} = aB^{\text{max}}$  として以下の式で  $F_p$  は表現できる.

$$\frac{F_p}{F_p^{\text{max}}} = C \left( \frac{B}{B^{\text{max}}} \right)^p \left( a - \frac{B}{B^{\text{max}}} \right)^q \quad (1)$$

一方,  $c$  軸相関の強いナノロッドが導入された REBCO 膜ではこのような単純なスケール則が成り立たないことが報告されており[3], 人工ピンなし GdBCO 線材では同様なスケール則が成り立つことから, 高速成膜サンプルでは  $c$  軸相関ピンが弱く, ランダムピンライクな振舞いとなっていると考えられる. このことは, 高速成膜サンプルの断面 TEM 画像から, BHO は短いロッドやパーティクルが混じったような形状であることが観察されており[1], さらにシミュレーション結果からも蒸着速度が速い場合は人工ピンがパーティクル状になる結果[4]が報

告されていることから妥当であると考えられる. 当日は, 低速成膜線材や人工ピンなし GdBCO 線材との比較や, 量産化に向けた取組みについても紹介する.

## 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) の委託および助成事業の結果得られたものである.

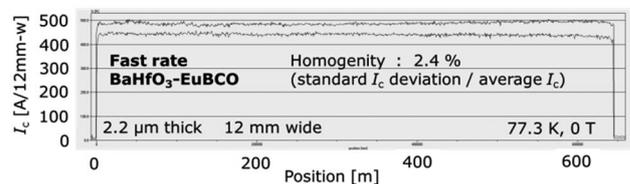


Fig. 1 Longitudinal  $I_c$  distribution of a BHO-EuBCO tape.

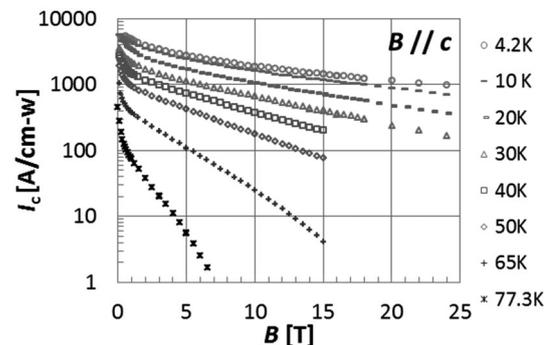


Fig. 2 Magnetic field dependence of  $I_c$  at  $B // c$ .

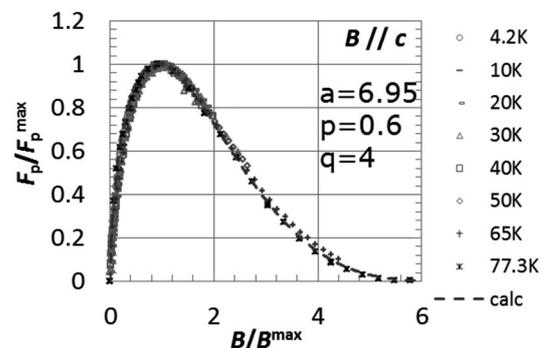


Fig. 3 Normalized  $F_p$  curves and fitted line by (1).

## 参考文献

- [1] S. Fujita *et al.*, *IEEE TAS*, vol. 28, no. 4 (2018) 6600604.
- [2] W. Hirata *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference*, vol. 96 (2018) p.32.
- [3] S. Awaji *et al.*, *SUST*, vol. 30 (2017) 114005.
- [4] Y. Ichino *et al.*, *IEEE TAS*, vol. 27, no. 4 (2017) 7500304.

# ナノロッドセグメント化によるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜の臨界電流密度制御

## J<sub>C</sub> control by segmented nanorod in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> film

鳥越 健太, 堀出 朋哉, 松本 要(九工大)

TORIGOE Kenta, HORIDE Tomoya, MATSUMOTO Kaname(KIT)

E-mail: o110036k@mail.kyutech.jp

### 1. 緒言

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(YBCO)高温超伝導体を用いた超伝導応用の研究が進んでおり、その例として大電流を送電する超伝導ケーブルや超伝導コイルを用いた超伝導電力貯蔵装置が挙げられる。これらを作製するにあたって線材化が重要となってくるが、その際に問題となるのが臨界電流密度( $J_C$ )の向上および磁場を印加させる向きに対する  $J_C$  異方性の抑制である。大電流が流れると磁束が動き、それに伴い起電力による電気抵抗が生じ、超伝導状態が壊れる。これを防ぐためにピンニング効果を利用した人工ピン導入の研究がなされている。これは超伝導体内部に非超伝導物質を導入することで量子化磁束の動きを抑制するというものである。YBCO でも人工ピンの研究が盛んに行われており、BaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO)、BaHfO<sub>3</sub>(BHO)などの人工ピンをナノロッドの形で導入することで、YBCO 薄膜のピン止めが強化され、磁場中における  $J_C$  が向上することがよく知られている。

しかし、ナノロッドが導入されたYBCO薄膜は $B//c$ においては強いピン止め特性を持つが、 $c$ 軸から傾き $B//ab$ に近づくにつれてピン止め特性が大きく減少してしまうという問題を抱えている。つまり、YBCO線材高性能化には、磁場中における人工ピンによる $J_C$ 向上を維持した上で $J_C$ 異方性を小さくすることが求められる。 $J_C$ 異方性の解決策としてナノロッドのセグメント化や異なる人工ピンを組み合わせた多層膜型構造が考えられる。本研究ではセグメント化の効果を議論するために、YBCO+6wt%BHOとpure YBCOを交互に成膜することでナノロッドをセグメント化し、高い $J_C$ を保ったまま、 $J_C$ 異方性を改善することを目的として研究を行った。

### 2. 実験方法

本研究ではPLD(Pulsed Laser Deposition)法により、ターゲットに6wt%BHO添加YBCOターゲット、pure YBCOターゲットを用いSrTiO<sub>3</sub>基板上に交互に成膜し超伝導薄膜を作製した。なお条件は基板温度890℃、膜厚170~230nmになるよう作製を行った。作製した試料は、磁場中における超伝導特性評価、TEM(Transmission Electron Microscope)による断面観察を行った。

### 3. 結果

Fig.1に890℃で作製したpure YBCO単層膜、YBCO+6wt%BHO単層膜、YBCO+6wt%BHO/pure多層膜の77K、 $B//c$ における $J_C \times B$ で求められるピンニング力 $F_p$ の磁場依存性結果を示す。 $B//c$ において、pure YBCO単層膜の $F_p$ は低磁場(1T)で $F_{pMAX}=5.1$  GN/cm<sup>2</sup>であり、磁場を印加するにつれて $F_p$ は大きく減少した。一方、YBCO+6wt%BHO単層膜の $F_p$ は5Tで $F_{pMAX}=28.8$  GN/cm<sup>2</sup>、YBCO+6wt%BHO/pure 60/20nm多層膜の $F_p$ は6Tで $F_{pMAX}=18.4$  GN/cm<sup>2</sup>となり、pure YBCO薄膜と比べると高磁場で強いピンニング力を示した。この結果から $B//c$ においてBHOナノロッドおよびBHOセグメント化ナノロッドによる高いピンニング特性が確認できた。

Fig.2にpure YBCO単層膜、YBCO+6wt%BHO単層膜、YBCO+6wt%BHO/pure多層膜の77K、2Tにおける $J_C$

の磁場角度依存性結果を示す。Pure YBCO単層膜は $B//ab$ においては高い $J_C$ を示すが、 $B//ab$ から傾くにつれて $J_C$ は大きく減少し、 $B//c$ では $B//ab$ 時の半分程度の $J_C$ となった。一方、YBCO+6wt%BHO単層膜は $B//ab$ においては低い $J_C$ を示すが、 $B//c$ においては最も高い $J_C$ を示した。セグメント化したYBCO+6wt%BHO/pure 60/20nm多層膜は、 $B//ab$ においてYBCO+6wt%BHO単層膜の2倍程度の $J_C$ を示し、 $B//c$ においても $F_{pMAX}=18.4$  GN/cm<sup>2</sup>と高い $J_C$ が得られた。この結果から、ナノロッドのセグメント化によって高い $J_C$ を維持したまま、 $J_C$ 異方性を改善できる可能性が示された。

### 謝辞

本研究はJSPS 科研費基盤研究B(18H01478)の助成を受けた。

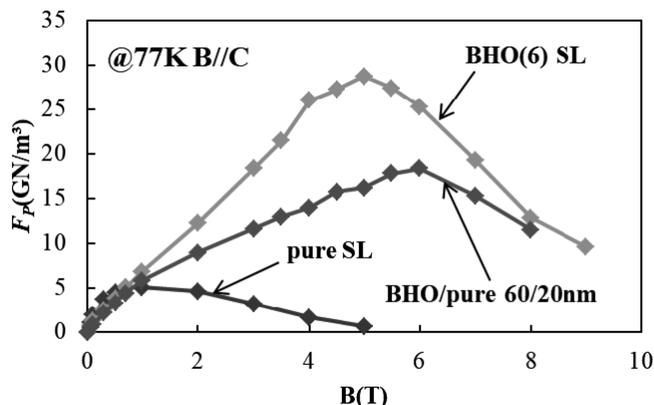


Fig.1 Magnetic field dependence of  $F_p$  at 77 K

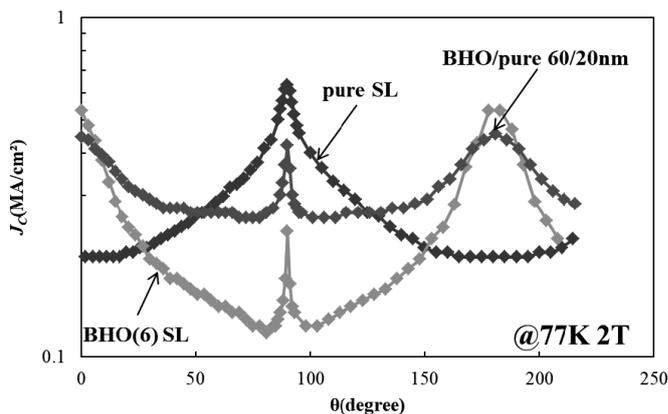


Fig.2 Angular dependence of  $J_C$  at 77 K and 2 T

# 磁束ピンニングによる臨界電流密度の上限に関する理論的考察

## Theoretical estimation of maximum critical current density by flux pinning mechanism

松下 照男, 木内 勝 (九州工業大学)

MATSUSHITA Teruo, KIUCHI Masaru (Kyushu Inst. Tech.)

E-mail: matsushita.teruo391@mail.kyutech.jp

### 1. はじめに

近年, REBCO 線材への人工ピンの導入によって, 臨界電流密度  $J_c$  の改善がなされているが, これを対破壊電流密度  $j_d$  に対してどこまで大きくできるかに関心が集まっている。 $j_d$  は超伝導凝縮エネルギーの利得を消してしまう運動エネルギーの影響によって決まる。一方, ほとんどのピンニングによる  $J_c$  は凝縮エネルギーそのものにも依存しているので, 通常の  $j_d$  を決める機構とは異なる。ここでは, ピンニングを強くしていったときにどこまで  $J_c$  を大きくできるかについて理論的に考察する。

### 2. 理論

十分に低い磁界環境ではオーダーパラメーター  $|\Psi|$  は空間的にはほとんど一定と見なせ,  $\varphi$  を  $\Psi$  の位相として  $\nabla\Psi = i\Psi\nabla\varphi$  とできる。G-L エネルギーは

$$\mathcal{F} = \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \frac{m^*J^2}{8e^2|\Psi|^2}$$

となる。第3項が運動エネルギーである。この電流密度はピンニングの強さで決まる定数を  $k$  として

$$J = J_c = 2k \left( |\psi|^2 - \frac{1}{2}|\psi|^4 \right) j_d$$

で与えられる。ここで,  $\psi = \Psi/|\Psi_\infty|$  であり,  $j_d = H_c/\lambda$  ( $H_c$  と  $\lambda$  は熱力学的臨界磁界と侵入深さ) と近似する。規格化した G-L エネルギーは,  $|\psi|^2 = x$  として

$$\left( \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \right)^{-1} \mathcal{F} = -2x + x^2 + k^2 x(2-x)^2$$

となる。本来はこれにピンニング・エネルギーを加えたものを最小化すべきであるが, ピンニング領域の体積が小さいので, これを無視して  $\mathcal{F}$  のみを最小化して解

$$x = \frac{1}{3k^2} [-1 + 4k^2 + (1 - 2k^2 + 4k^4)^{1/2}] \equiv x_c$$

を得る。また, このときの規格化した臨界電流密度  $y_c = J_c/J_d$  は

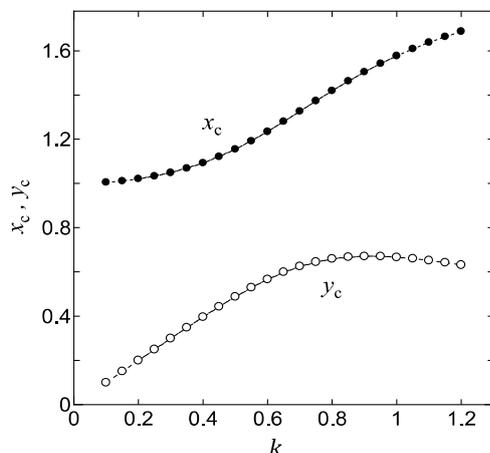


Fig. 1. Normalized order parameter ( $x_c$ ) and critical current density ( $y_c$ ) as a function of flux pinning strength ( $k$ ).

$$y_c = \frac{2}{9k^3} [-1 + 2k^2 + 2k^4 + (1 - k^2)(1 - 2k^2 + 4k^4)^{1/2}]$$

で与えられる。ピンニングの強さ  $k$  に対する規格化したオーダーパラメーターと臨界電流密度の結果を Fig. 1 に示す。 $k$  が十分小さい範囲では  $x_c = 1$  かつ,  $y_c = k$  と従来通りの結果となる。 $k$  が大きくなるにつれ,  $x_c$  は1より大きくなり,  $J_c$  は増大して  $k = 0.9152 \equiv k_m$  で最高値  $0.6712j_d$  をとり, それ以上の  $k$  の増加に対しては凝縮エネルギー  $x - x^2/2$  の減少の影響が強くなり, 減少する。

この結果は最大の臨界電流密度が  $0.5443j_d$  であるとする Tinkham<sup>1)</sup>の最大値を超えており, またオーダーパラメーターも平衡値より小さくなるという予想とは異なる振る舞いをする。Fig. 2 はそれぞれ  $k = 0, 0.5, k_m$  の場合に規格化オーダーパラメーター ( $x$ ) による自由エネルギーの変化を示す。

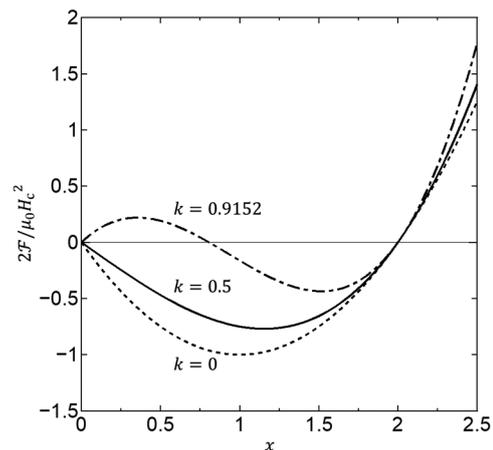


Fig. 2. Free energy density as a function of normalized order parameter for  $k = 0, 0.5$  and  $k_m = 0.9152$ .

### 3. 検討

ここでは最もピンニングが強い状況として, 磁束の常伝導核よりも少し大きな形のナノ・ロッドを導入した REBCO コート線材に  $c$  軸方向の低い磁界を加えた場合を想定し, 全ての磁束が強くピン止めされているとする。この場合

$$k = \eta \frac{\pi \xi_{ab} \mu_0 H_c \lambda_{ab}}{4\phi_0}$$

であり,  $\eta$  はピンニング効率,  $\phi_0$  は磁束量子,  $\xi_{ab}$  と  $\lambda_{ab}$  は  $a-b$  面内のコヒーレンス長と侵入深さである。ここで  $\eta = 1$  とすると,  $k = 0.207$  であり, 臨界電流密度は  $0.207j_d$  ( $J_c = 3.39 \times 10^{12} \text{ Am}^{-2}$ ) となる。これは理論的最高値の 30.8%で, これを超える臨界電流密度は凝縮エネルギー相互作用のピンニング機構では達成されない。

### 参考文献

1. See pp. 123-126 in M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, 2<sup>nd</sup> ed. (McGraw-Hill, New York, 1996).

# レーザースクライビング加工法におけるマルチビーム化の課題

## The laser scribing process for coated conductors by multi beams

町 敬人, 衣斐 顕, 和泉 輝郎(産総研)  
 Takato MACHI, Akira Ibi, Teruo Izumi (AIST)  
 E-mail: t.machi@aist.go.jp

### 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (REBCO)線材を超電導マグネットに応用する上で交流損失の低減および遮蔽磁場の影響の低減が必要不可欠である。そのために我々は安定化層と超電導層を溝状に切削するレーザースクライビング法を用いて線材の細線加工を行っている[1]。エキシマレーザー(KrF)を用いた長尺スクライビング加工は、REBCO線材の多芯化に必要な技術であるが、産業への適用となると加工速度を高めなければならない。そのためには、一回の照射で複数の溝を形成できるマルチビーム化を実現する必要がある[2]。

今回の講演では、マルチビーム化のための技術開発および克服すべき技術課題とその解決方法について報告する。

### 2. マルチビーム化技術概要と課題抽出

#### (1) マルチビーム化技術

エキシマレーザーはガスレーザーであるため、固体レーザーのように位相が揃っておらず、ビーム形状は長方形であるため複数のマスクを配置することでマルチビームが生成可能と当初は考えたが、固体レーザーほどではないものの長方形ビームの内部にはビーム強度の分布があつて、中心部がガウシアン成分を有しているため、マスク入射前のビーム強度を均一にしないではビーム間で強度の違いが生じ、同一深さの切削ができない。そのためにホモジナイザーを導入した。

ホモジナイザーとしては、フライアイレンズ、非球面レンズ、回折光学素子(DOE, Diffractive Optical Elements)を用いる方法がある。非球面レンズでは円形のビームとなつてしまい長尺線材加工に適した長方形ビームの生成には不向きである。DOEは非常に均一性の高いビームが生成できるが、その最大径は数10 $\mu$ mの大きさに限られており、これも線材加工に適した技術とは言えない。そのため、長方形で数10mmの大きさで均一なビームを発生できるフライアイレンズを導入した。搬送される長尺線材の加工が可能であればよいので、通常のフライアイレンズではなく、線材の幅方向のみを均一化するために、7個のシリンドリカルレンズを並べたものをホモジナイザーとして用いた(図1)。

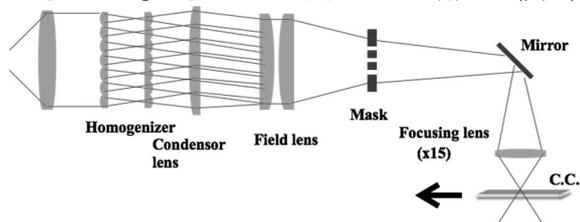


Fig. 1 Schematic structure of optical system of laser scribing.

#### (2) ホモジナイザー導入による影響

図1に示すように実際のホモジナイザーは接合した7つのシリンドリカルレンズを2組用いている。そのままではビームが広がるので、フィールドレンズ面で一定の大きさになるようにコンデンサーレンズを導入し、フィールドレンズはマスクを通過して集光レンズへビームを導くために設置した。図中ではフィールドレンズ後のビームは1本に集約して描いてあるが、実際には複数のビームの集合である。光学設計において、ホモジナイザーから試料面への距離の位置で各シリンドリカルレンズからのビームが

1本に集束するように計算してあるので、これが線材の搬送などによってずれた場合には複数のビームに分裂してしまうことが危惧される。したがって、集光レンズと試料との距離  $z$  が計算値からずれた場合にどこまで許容されるのかを調べる必要がある。そこで、最適な焦点位置からずらした場合のビームの振る舞いを蛍光紙およびビームプロファイラーによって観察し、許容範囲を見極める実験を行った。ここで、ビームが分裂したかどうかは、ビームプロファイラーによるビームの幅が最適な焦点位置から増加したかによって判断した。

### 3. 実験結果および考察

図2に最適な焦点位置から大きく外れた場合のビーム形状を蛍光紙に照射した結果を示す。ここで、マスクは1個の長方形だけを用いた。本来ならば1本のビームだけが観察されるはずであるが、上記で危惧したように7本のビームにスプリットしている様子が分かる。これは、7つのシリンドリカルレンズによって分離されたビームが見えたと考えられる。

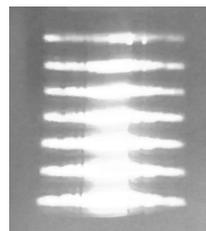
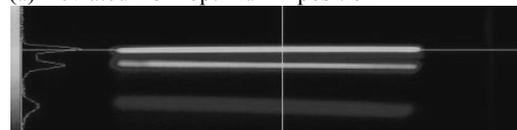


Fig.2 A beam pattern in the case of out of focusing.

次に、集光レンズの高さを最適位置に合わせた場合と、僅かにずらした場合のビーム強度の2次元マッピングを行った。図3(a)は  $z$  軸を50 $\mu$ mずらした場合のビーム強度の分布である。明らかに最適な位置でのビーム形状(b)に比べてビームが分裂してサブビームが出現している。このようにして求めたビーム分裂を起こさない許容範囲は約 $\pm 30\mu$ mであることが分かった。搬送中の線材が $\pm 30\mu$ mも  $z$  方向の位置ずれを起こすことはないので、一旦最適な  $z$  位置に調整すればサブビームが発生しない長尺線材加工が可能と考えられる。最適  $z$  位置でマルチビーム加工した結果は講演にて報告する。

#### (a) Deviated from optimum $z$ position



#### (b) Optimum $z$ position



Fig.3 Observation results of beam profiles.

### 謝辞

本研究は、METI, AMED(日本医療研究開発機構)およびNEDOの委託により実施したものである。

### 参考文献

- [1] T. Machi, et al., Supercond. Sci. Technol. 26 (2013).
- [2] T. Machi, et al., ISS 2017 proceedings.

## 内部スプリット法による REBCO 多芯テープ線の開発

### Development of REBCO multi-core tape with inner split method

金 新哲, 川村 幸裕, 関根 ちひろ(室工大)

Xinzhe Jin, Yukihiko Kawamura, Chihiro Sekine (Muroran Institute of Technology)

E-mail: shin\_kin@mmm.muroran-it.ac.jp

#### 1. はじめに

これまで開発した内部スプリット法[1]は、市販の REBCO 単芯線を材料の除去なく、REBCO 層を多芯構造に加工する高精度機械的な方法である。具体的製造例として、曲げ線を線材の長手方向に沿って折り曲げてから回復する Folding and recovery (F&R) 加工によって製造できる。本研究では市販の 4 mm 幅線材に対し、16 メインコアと 150 サブコアを有する分割に試みたので、その結果について報告する予定である。

#### 2. 芯数について

F&R 加工では幅 0.1  $\mu\text{m}$  程度の極細スプリットが形成されるため、多くのフィラメントが製造可能であると考えている。また、一回の F&R 加工により 10 本程度のスプリットを同時に加工できるため、シングル加工より 10 倍以上のコア数が製造できる。しかし、曲げ線内部でのコア幅は約 10  $\mu\text{m}$  と一定であるに対し、曲げ線間のコア幅はまだその以上であるため、それぞれサブコアとメインコアと名付けた。スプリット線材全体のイメージは Fig. 1 に示した。メインコア数が少ない時は、サブコアの形状を考慮なしで良いが、メインコアが数多く増加し、サブコアの幅に近づくに伴い、臨界電流の影響については両方とも考慮する必要がある。

#### 3. 実験方法

REBCO 線材は古河電工製の幅 4 mm、厚さ 0.1mm のを用いた。長さは 1 m 程度である。F&R 加工は図 2 に示したスプリッターを利用した。曲げ回数は 15 回 (16本のメインコアが形成) であり、線材幅方向で 0.2 mm ずつ移動させながら加工した。線材は顕微鏡および SEM による観察および臨界電流測定を行った。

#### 4. 実験結果とまとめ

Fig. 3 は製造したスプリット線の表面写真である。曲げ線の間隔は 150-250  $\mu\text{m}$  であることがわかる。また、SEM 画像ではサブコアは 10 本程度形成されていることが確認できた。そのため、今回作製したスプリット線の構造は、16 メインコアと 150 サブコアである。臨界電流測定では、元の単芯線材の 80%以上を保持していた。

内部スプリットにより作製した REBCO スプリット線の REBCO 層は、メインコアとサブコアの組み合わせとなる構造であり、両方のコア幅は線材長手方向に沿って均一になることが高い臨界電流を得るために重要である。

#### 謝辞

本研究はMEXT卓越研究員事業(課題ID:16810210)の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- [1] 金 新哲, 前田 秀明, “高温超伝導多芯テープ線、その製造方法、および製造装置”, PCT/JP2015/072393, 2015.08.06;特願 2014-164590, 2014.08.12
- [2] Xinzhe Jin, Hidetoshi Oguro, Yugo Oshima, Tetsuro Matsuda and Hideaki Maeda, “Development of a REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  multi-core superconductor with ‘inner split’ technology”, Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 045006

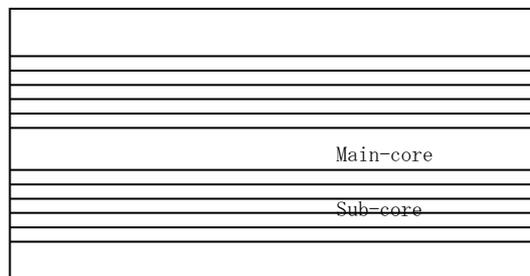


Fig. 1 The image for 5-sub-core and 3-main-core split wire.

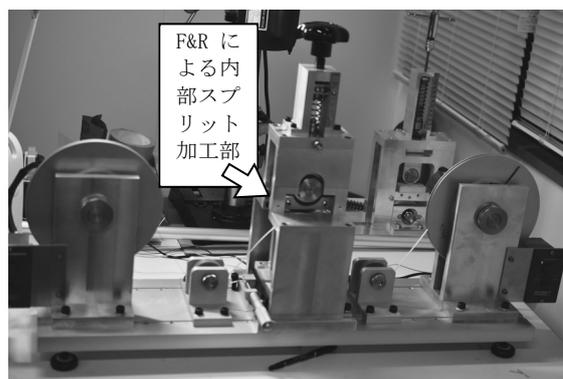


Fig. 2 Splitter for manufacturing REBCO split wire.

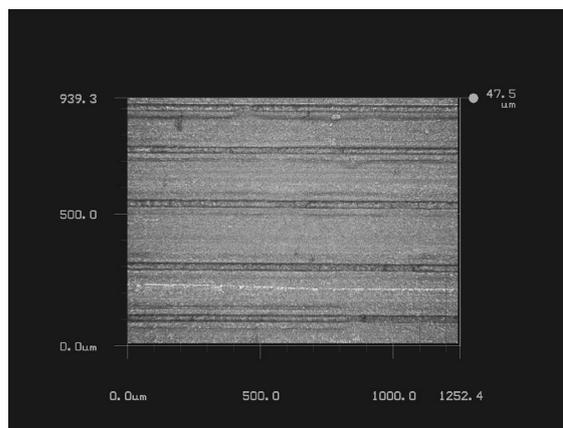


Fig. 3 The surface of split wire having 16-main-core and 150-sub-core