

# Y123 の三軸磁場配向における酸素量と 3d 遷移金属ドーピングの効果

## Effects of oxygen contents and transition-metal-doping on tri-axial magnetic alignment in Y123

堀井 滋(京都大); 右川貴子, 新田紀子(高知工科大); 土井俊哉(京都大)

HORII Shigeru (Kyoto Univ.); UGAWA Takako, NITTA Noriko (Kochi Univ. Tech.); DOI Toshiya (Kyoto Univ.)  
E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

### 1. はじめに

Y系高温超伝導体は液体窒素温度(77 K)を超える臨界温度( $T_c$ )と磁場下で優れた臨界電流特性を有し、液体窒素で動作する超伝導線材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三(二)軸結晶配向が必要となる。磁場配向は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]であるが、実用超伝導物質  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123)の場合、結晶粒内の双晶により三軸磁気異方性が低下・消失する可能性をもち三軸磁場配向に有利ではないと考えられる。しかし、双晶を含むRE123相の三軸磁場配向挙動に関する知見はない。本研究では、磁場配向法による実用Y系超伝導体(Y123)の三軸結晶配向を目指し、3d遷移金属(M)イオン種・これらのドーピング量・酸素量制御による結晶内ドメイン構造の変化に伴った磁場配向挙動を明らかにし、三軸磁場配向に向けた双晶を含むY123粒子のドメイン制御指針を構築する。

### 2. 実験

通常の固相反応法を用いて、 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}; x = 0 \sim 0.1$ )を合成した。その後、 $\text{O}_2$ 雰囲気中  $300^\circ\text{C}$ あるいはAr雰囲気中  $700^\circ\text{C}$ でアニールした焼結粉を粉末: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、 $\gamma$ 面のピーク強度比からグレイン存在比( $I_{110}/I_{020+200}$ )を、ロッキングカーブ測定から配向度をそれぞれ決定した。また、透過型電子顕微鏡(TEM)により、 $a$ - $b$ 面内に形成される双晶構造の観察を行った。

### 3. 結果および考察

10 Tの間欠回転磁場下でM-free Y123粉末を配向させると、面内の結晶軸が配向する $\gamma$ 面および $\beta$ 面では $a$ 軸と $b$ 軸は完全に分離できず、(110)、(h00)、(0k0)ピークが混在したXRDパターンが得られる。つまり、Y123粒子が $H_a \parallel b$  ([100]グレイン)および $H_a \parallel [110]$  ([110]グレイン)となる2種類の配向形態が存在することを意味しており、この結果は双晶構造の形成に起因する。Y123における双晶組織は、CuO鎖の酸素の配位方向が $90^\circ$ 転換することにより発生する。したがってCuO鎖の酸素配位構造の制御が双晶の制御につながり、Y123結晶粒の磁化軸に反映される可能性がある。そこでFe, Co, ZnをドーパントとしたY123粉末を作製し、間欠回転磁場下での配向を行った。

両グレインに与える影響を示した一例として、Fe-doped Y123配向体の面内配向度の変化をFig. 2に示す。[100]グレインの面内配向度はCuO鎖の環境に依存して変化するのが見て取れる。一方で、[110]グレインの面内配向度は一定の配向度を維持している[3]。つまり、両グレインの結晶磁気異方性の起源が異なることを示唆しており、この結果からY123粒子のドメイン制御や酸素量制御により、一方のグレインのみを利用した三軸磁場配向組織の形成が期待できる。当日は、 $M=\text{Zn}$ および $\text{Co}$ での結果を示すとともに、TEMから得た双晶組織の変化と三軸配向性の関係についても報告する。

### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(24550236)、岩谷科学技術研究助成および日本板硝子工学助成会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.*: APEX 1 (2008) 111701.
3. Horii *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond. 23 (2013) 720094.

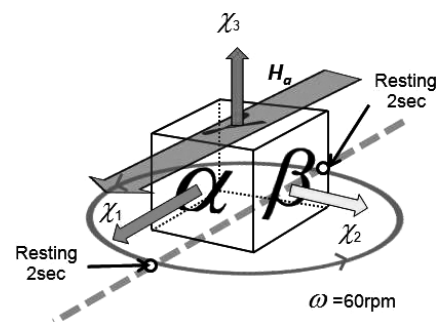


Fig. 1 Experimental configuration in a modulated rotation magnetic field (MRF).

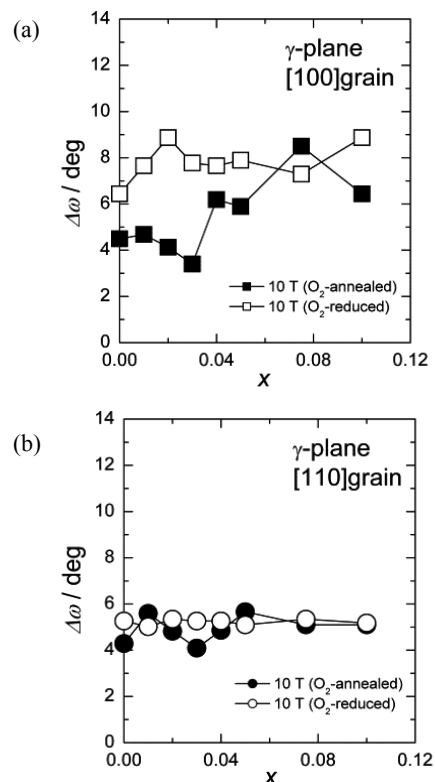


Fig. 2 Degrees of inplane orientation for the (a) [100] and (b) [110] grains for the magnetically aligned powder samples of Fe-doped Y123.

# 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> 薄膜の低温磁場中 $J_c$ 特性

## $J_c$ properties at low temperatures in BaHfO<sub>3</sub> doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films fabricated using a Low Temperature Growth technique

三浦 峻, 吉田 隆, 一野 祐亮, 鶴田 彰宏(名工大); 松本 要(九工大); 一瀬 中(電中研); 淡路 智(東北大)

MIURA Shun, YOSHIDA Yutaka, ICHINO Yusuke, TSURUTA Akihiro (Nagoya Univ.);

MATSUMOTO Kaname (Kyushu Inst. Tech.); ICHINOSE Ataru (CRIEPI); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.)

E-mail: miura-syun12@ees.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

現在、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO)超伝導線材は液体窒素温度(77 K)だけでなく、20-77 K と広範囲な温度領域における応用が考えられている。そのため、これまでに報告の多い 77 K だけでなく、低温領域における磁束ピンニング特性を向上させる必要がある。低温領域では、超伝導体内に侵入する量子化磁束の直径は細くなる。そのため、その直径に合った細いナノロッドを膜内に導入することで量子化磁束を有効にピンニングできると推察される。これまでの我々の研究で低温成膜(LTG)手法を用いて低温で成膜することにより BaMO<sub>3</sub>(BMO; M=Zr, Sn, Hf)ナノロッドを細く高密度に REBCO 膜内に導入できることがわかっている[1]。さらに、BMO 添加量を増大させることで、膜内のナノロッドの数密度をさらに増大させることができる。そこで、本研究では低温強磁場領域における REBCO 薄膜の超伝導特性向上を目的として、BHO を多量添加した LTG-SmBCO 薄膜を作製し、その微細構造観察及び超伝導特性を評価した。また、PLD 法で作製した高  $J_c$ -BHO 添加 SmBCO 薄膜[2]と比較検討した。

### 2. 実験方法

BHO 添加 LTG-SmBCO 薄膜(LTG 膜)は SmBCO と BHO の 2 つのターゲットを使用し、KrF エキシマレーザーを用いた PLD 法により LaAlO<sub>3</sub>(LAO)単結晶基板上に LTG 手法を用いて作製した。作製方法として基板温度( $T_s$ )870°C で SmBCO seed layer を膜厚約 50 nm で作製し、その上に  $T_s^{\text{upper}}=750^\circ\text{C}$  で約 6 vol.%程度程度の BHO を添加した SmBCO upper layer を膜厚 300 nm 作製した。BHO の導入方法としてはターゲット交換手法を用いた。比較検討に用いた BHO 添加 SmBCO 薄膜(PLD 膜)は通常の PLD 法で作製し、BHO 添加量は 3.7 vol.% であった[2]。作製した薄膜の超伝導特性を直流四端子法で測定し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて微細構造観察を行った。磁場中臨界電流特性の測定には東北大学金属材料研究所の 20 T マグネットを用いた。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1(a)に LTG 膜、そして(b)に PLD 膜の断面 TEM 観察像を示す。いずれの試料においてもナノロッド状に成長した BHO が確認された。両者の違いとしては、LTG 膜内において BHO ナノロッドは細く高密度に成長しており、PLD 膜内においては太く低密度に成長していることが挙げられる。平面 TEM 観察像から見積もった LTG 膜における BHO ナノロッドの直径は 5.4 nm、数密度は 4775 / $\mu\text{m}^2$  であった。一方、PLD 膜では、それぞれ 13.5 nm、708 / $\mu\text{m}^2$  であった。LTG 膜の BHO ナノロッドは PLD 膜と比較して直径は半分以下であり、数密度は 6 倍以上高密度に導入されていることが分かった。LTG 膜における BHO ナノロッドの数密度から計算されるマッチング磁場は約 10 T である。

Fig. 2 に両薄膜の 40 K 及び 77 K における臨界電流密度( $J_c$ )の磁場依存性を示す。磁場の印加方向は SmBCO の  $c$

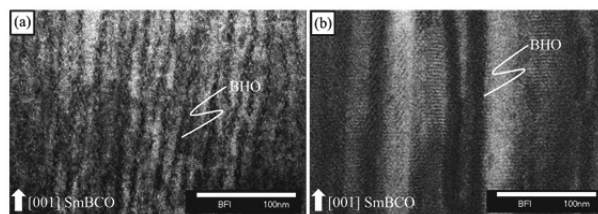


Fig. 1 High magnification cross-sectional TEM images of (a) LTG and (b) PLD-film under the same magnification.

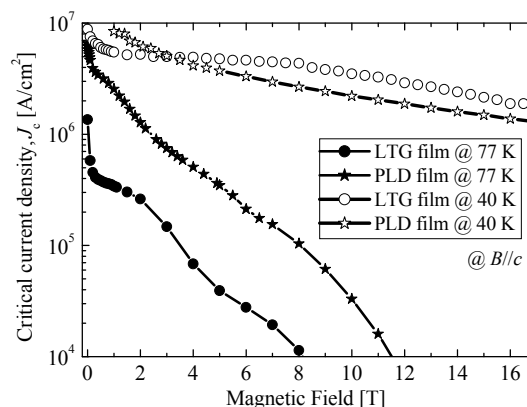


Fig. 2 Magnetic fields dependence of critical current densities of LTG and PLD-films at 40 K and 77 K.

軸方向に平行である。77 K において PLD 膜の  $J_c$  は LTG 膜の  $J_c$  を全磁場領域において上回っている。PLD 膜における磁場中  $J_c$  から算出される巨視的ピン力密度( $F_p$ )は最大で 28.0 GN/m<sup>3</sup>(@ 77 K)とこれまでに報告されている最大の  $F_p$  (28.3 GN/m<sup>3</sup> @ 77 K[3])と同程度の値を示した。一方、40 K においては LTG 膜の  $J_c$  が PLD 膜を 3 T 以上の磁場領域で上回っていることが分かる。 $F_p$  の最大値を算出すると、LTG 膜は 361 GN/m<sup>3</sup> と PLD 膜の  $F_p$  の最大値(226 GN/m<sup>3</sup>)を上回る値を示した。更に、20 K における  $J_c$  の磁場依存性を測定したところ、同様の傾向が確認された。LTG 膜の最大の  $F_p$  は 20 K において 619 GN/m<sup>3</sup> であり、その値は PLD 膜の  $F_p$  の最大値(437 GN/m<sup>3</sup> @ 20 K)の約 1.5 倍程度高い値であった。以上の結果から、低温強磁場領域における  $J_c$  の向上には細く高密度なナノロッドが有効であることが示された。

### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014,19676005, 25289358)からの助成を受けて実施したものである。

### 参考文献

1. T. Ozaki *et al.*: J. Appl. Phys. **108** (2010) 093905
2. A. Tsuruta *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **27** (2014) 065001
3. P. Mele *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 032001

# 人工ピンニングセンターを有する $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の 縦磁界下における臨界電流特性

## Critical current properties of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films with artificial pinning centers in the force-free state

鶴田 彰宏, 渡邊 俊哉, 杉原 和樹, 一野 祐亮, 吉田 隆 (名大); 一瀬 中 (電中研)  
TSURUTA Akihiro, WATANABE Shunya, SUGIHARA Kazuki, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.);  
ICHINOSE Ataru (CRIEPI)  
E-mail: yoshida@nuee.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

縦磁界効果とは、フォース・フリー下 ( $B//I$ ) における臨界電流密度 ( $J_c$ ) が自己磁場下における  $J_c(J_c^{\text{self}}$ ) と比較して向上する現象であり、松下等によって縦磁界効果を利用した超伝導ケーブルが提案されている[1]。縦磁界効果に関する報告は Nb-Ti 等の金属系超伝導線材で多くされているが[2]、今後実用化が期待されている、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (REBCO; RE = rare earth) 超伝導体における報告はほとんどない[3]。

本報告では、人工ピンニングセンターを有する  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (SmBCO) 薄膜において観察された縦磁界効果について報告する。

本研究では、人工ピンニングセンターとして  $\text{BaHfO}_3$  (BHO) を使用し、BHO をナノロッドとして導入した BHO 添加 SmBCO 薄膜及びナノパーティクルとして導入した BHO 添加 SmBCO 積層膜を作製し、これらの超伝導特性を検討した。

### 2. 実験方法

無添加 SmBCO 薄膜、BHO 添加 SmBCO 薄膜及び BHO 添加積層膜は PLD 法を用いて、単結晶  $\text{LaAlO}_3$  基板上に作製した。BHO の添加方法にはターゲット交換法を用いた。BHO 添加 SmBCO 積層膜は、層厚が約 13 nm の無添加 SmBCO 層と BHO 添加 SmBCO 層をそれぞれ 16 層、計 32 層積層した。また、基板直上は無添加 SmBCO 層とした。作製した薄膜の結晶性、配向性を X 線回析法 (XRD)、超伝導特性を直流四端子法で測定し、TEM により薄膜断面の微細構造観察を行った。

### 3. 実験結果及び考察

XRD 測定の結果から、全ての薄膜が良好な 2 軸配向膜であることを確認し、BHO 添加の有無を問わず  $\Delta\omega = 0.15^\circ$  及び  $\Delta\phi = 1.5^\circ$  程度の結晶性であった。

77 K における無添加 SmBCO 薄膜、BHO 添加 SmBCO 薄膜及び BHO 添加 SmBCO 積層膜の  $J_c^{\text{self}}$  はそれぞれ 2.77  $\text{MA}/\text{cm}^2$ 、1.60  $\text{MA}/\text{cm}^2$  及び 2.95  $\text{MA}/\text{cm}^2$  であった。Fig. 1 に各薄膜の 77 K、 $B//I$  における  $J_c$  の磁場依存性を示す。無添加 SmBCO 薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が、全磁場領域において磁場の増加に伴い単調減少しているのに対し、BHO 添加 SmBCO 積層膜の  $J_c$  は、低磁場領域に極大値を有していることがわかる。 $J_c$  の最大値は 0.3 T において 3.28  $\text{MA}/\text{cm}^2$  であり、 $J_c^{\text{self}}$  と比較して 10% 向上している。また、同磁場下における無添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  (2.28  $\text{MA}/\text{cm}^2$ ) と比較すると 1  $\text{MA}/\text{cm}^2$  程高い値を示した。この  $J_c$  向上は縦磁界効果に依るものと考えられる。

Fig. 2 に BHO 添加 SmBCO 積層膜の断面 TEM 観察像を示す。無添加 SmBCO 層と BHO 添加 SmBCO 層が計 32 層

積層されており、BHO がパーティクルを形成していることが確認された。BHO パーティクルの面内方向の大きさは 10 nm 程度であった。

3 種の超伝導特性の比較及び微細構造観察から、BHO 添加 SmBCO 積層膜における縦磁界効果は、縦磁界に対する BHO パーティクルの磁束ピンニングにより引き起こされたと推察される。発表では、各薄膜の超伝導特性を詳細に比較するとともに、縦磁界に対する BHO パーティクルの磁束ピンニングについて考察する。

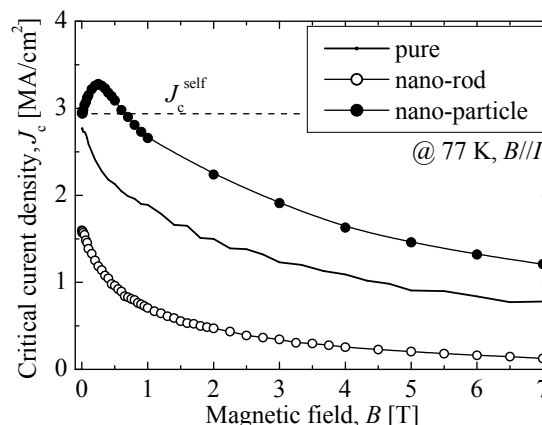


Fig. 1 Magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K under  $B//I$  of the pure SmBCO, BHO-doped SmBCO and BHO-doped multilayered SmBCO films.

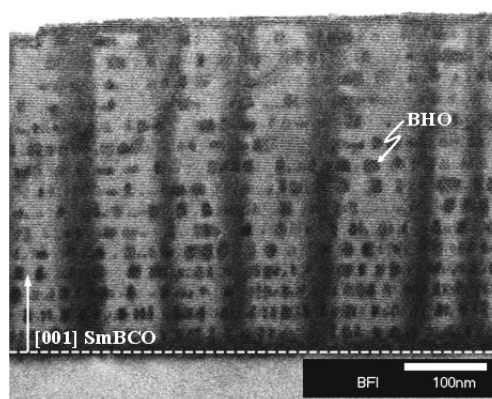


Fig. 2 Cross-sectional TEM image of the BHO-doped multilayered SmBCO film.

### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(20686065, 19676005, 25289358)及び特別研究員奨励費(25002829)の助成を受けて実施したものである。

### 参考文献

- [1] T. Matsushita et al.: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 125009.
- [2] Yu. F. Bychkov et al.: JETP Lett. **9** (1969) 404.
- [3] B. Maiorov et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 3697.

# 面内配向性の異なるIBAD基板上に作製したPLD-GdBCO線材の磁場中臨界電流特性

## In-field critical current density of PLD-GdBCO coated conductors deposited on IBAD substrates with different degree of orientation

井上 昌睦, 田中 健太, 横溝 孝明, 今村 和孝, 東川 甲平, 木須 隆陽(九大);  
淡路 智, 渡辺 和雄(東北大); 吉積 正晃, 和泉 輝郎(ISTEC)

INOUE Masayoshi, TANAKA Kenta, YOKOMIZO Takaaki, IMAMURA Kazutaka, HIGASHIKAWA Kohei, KISS Takano (Kyushu Univ.);  
AWAJI Satoshi, WATANABE Kazuo (Tohoku Univ.); YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo (ISTEC)

E-mail: inoue@ees.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

臨界電流密度 ( $J_c$ ) が結晶粒界の影響を大きく受ける希土類系高温超伝導線材では、高い面内配向度 ( $\Delta\phi$ ) を有する基板が求められており、既にイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 法などにより長尺に亘り高配向基板が得られるに至っている。典型的には  $\Delta\phi=3\sim4^\circ$  のものが用いられており、その根拠としてバイクリスタル薄膜を用いた 77 K、自己磁場中の実験結果が知られている[1]。しかしながら、 $1\mu\text{m}$  をこえる超伝導層厚を有するコート線材の磁場下の電流輸送特性に対する基板配向度の影響は十分に明らかとなっていない。

本研究では、面内配向度  $1.98^\circ$  を有する高配向基板上にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法により  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (GdBCO) 超伝導膜を形成した GdBCO 線材の磁場中臨界電流特性を詳細に調べるとともに、従来の配向基板上に作製した線材との比較を行い、高配向基板の有用性について検討を行った。

### 2. 実験

IBAD 法で作製された中間層に  $\text{CeO}_2$  を蒸着した基板上に PLD 法で GdBCO 超伝導膜を形成した。  $\text{CeO}_2$  上の面内配向度  $\Delta\phi$  は、 $2.72^\circ$  と  $1.98^\circ$  の 2 種類である。超伝導層の膜厚はいずれも  $1.5\mu\text{m}$  であった。両線材をマイクロブリッジ形状に加工し、磁場中臨界電流特性の詳細測定を行った。

### 3. 実験結果及び考察

Fig.1 に実験により得られた  $J_c$  の温度、磁場依存性を示す。図中の●が  $\Delta\phi = 1.98^\circ$ 、○が  $\Delta\phi = 2.72^\circ$  の IBAD 基板上の PLD-GdBCO 線材の特性を示している。同図に示すとおり、高配向基板の線材では標準的な IBAD 基板上の線材に比べて、高い磁場中  $J_c$  値が得られている。この振る舞いは 77K の高温から 4.2K の極低温に至るまで得られており、基板の高配向化が更なる磁場中  $J_c$  の向上に有効であることが明らかとなった。一方、77K 及び 72K の実験結果から、不可逆磁場は変化していないことが分かる。

高配向基板の効果を更に検証するため、温度-磁場平面上

への等  $J_c$  マップの作成を行った。その結果を Fig.2 に示す。同図は、我々が提出している  $J_c$  の統計分布を考慮したパーコレーション転移モデル及び巨視的ピン力密度の温度スケール則等に基づき解析的に得たものである。同図より、基板の高配向化に伴い等  $J_c$  曲線が高温、強磁場側へと広がり、機器の動作温度の向上や通電電流の負荷率の低減などを図れるに至っていることが定量的に可視化できていることが分かる。以上より、基板の高配向化が磁場中臨界電流特性の向上に有効であり、 $\Delta\phi$  が  $3^\circ$  程度の現在の配向基板においても更なる改善の余地があることが明らかとなった。

### 謝辞

本研究の一部は、高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として、経済産業省の委託により実施するとともに、日本学術振興会の科研費 (24760235) の助成を得て行ったものである。

### 参考文献

1. R. Held, et al., *PRB* **79** (2009) 014515

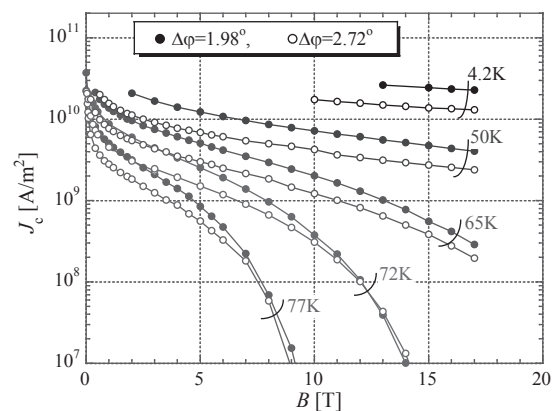


Fig. 1  $J_c$ - $B$  characteristics at various temperatures from 4.2K to 77K.

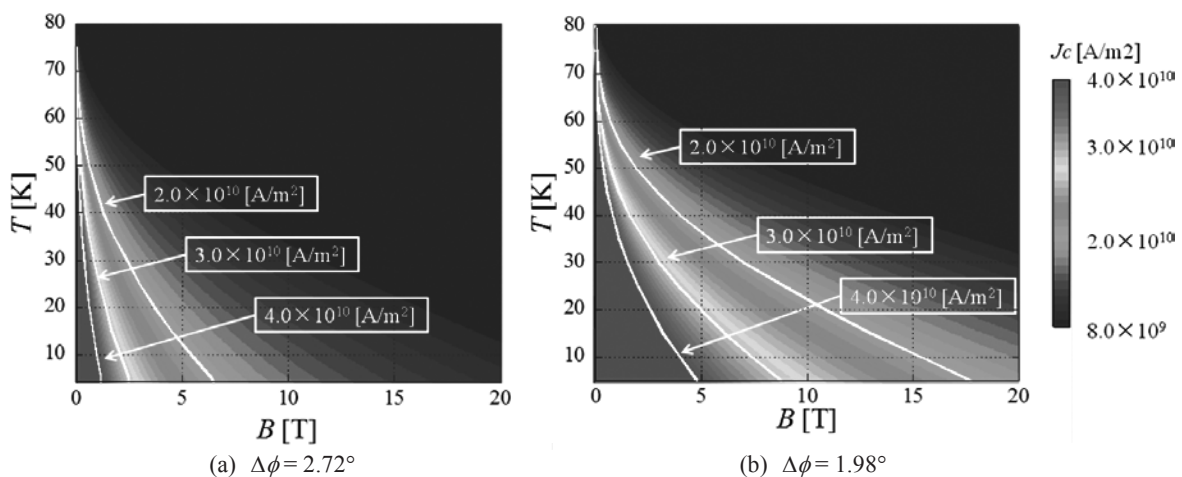


Fig. 2 Counter map of  $J_c$  in  $B$ - $T$  plane

# 高品質 Bi2212 エピタキシャル薄膜におけるナノ構造欠陥と臨界電流密度

## Nanostructural defects and critical current densities in high-quality Bi2212 epitaxial thin films

山崎 裕文(産総研); 遠藤 和弘(金沢工大)

YAMASAKI Hirofumi (AIST); ENDO Kazuhiro (Kanazawa Ins. Tech.)

E-mail: h.yamasaki@aist.go.jp

### 1. はじめに

前々回、単結晶基板上に作製した高品質な $c$ 軸配向 Bi2212 薄膜について、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察で観測された積層欠陥周辺部や双晶界面における転位ループや逆位相境界が主要なピンであると報告した [1]。今回、低温度で  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> 以上の高い臨界電流密度  $J_c$  が観測された2枚の薄膜について磁界中の  $J_c$  を比較したところ、興味深いクロスオーバー現象が観測されたので報告する。

### 2. 高品質な薄膜の $J_c$ , $n$ 値の温度・磁界依存性の比較

実験に用いた試料は、化学気相蒸着法 (MOCVD 法) により SrTiO<sub>3</sub> (100) 単結晶基板上に作製した Bi2212 薄膜 (膜厚 ~110 nm の薄膜 A と ~280 nm の B) で、 $T_c(R=0) \geq 83$  K の高品質薄膜である [2]。それらの輸送法  $J_c$  を測定した所、低温度域 ( $\leq 20$  K) や低磁界 ( $\leq 0.1$  T) 中で薄膜 A より 1.5 倍以上高い  $J_c$  を示す薄膜 B が、中高温度域の高磁界中では A より低い  $J_c$  を示すと言う興味深いクロスオーバー現象が観測された (図1、円内がクロスオーバー点)。図2に示すように、 $n$  値は、低磁界領域を除いて一般に薄膜 B の方が低いため、熱的に活性化された磁束運動の効果であると考えられる。

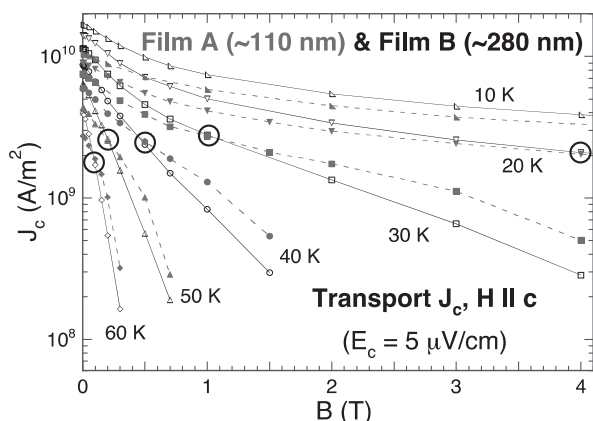


Fig. 1 Magnetic-field ( $H//c$ ) dependence of  $J_c$  at various temperatures. Broken and solid lines are for Film A and Film B, respectively.

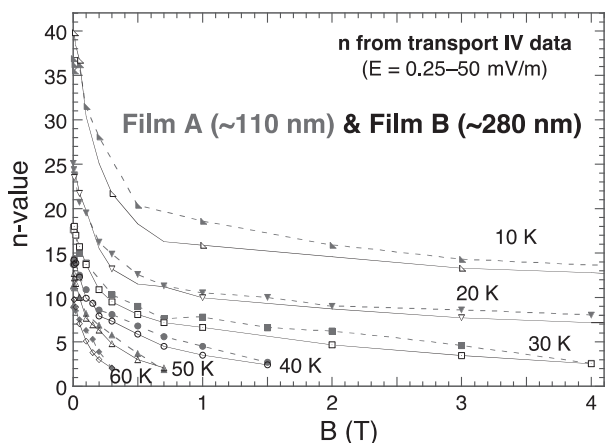


Fig. 2 Magnetic-field ( $H//c$ ) dependence of  $n$ -values at various temperatures. Broken and solid lines are for Film A and Film B, respectively.

### 3. TEM によるナノ構造欠陥の観察

薄膜 B の断面 TEM 写真を図3に示す。 $b$  軸方向の非整合変調 (Incommensurate modulation) に起因するフリッジが観測されるドメイン (白い破線の上側) と観測されないドメイン (基板界面付近、白い破線の下側) が存在する双晶であることは、前回報告した薄膜 A と同様である。白い破線で示す双晶界面の一部にミスフィット転位 (黒矢印、// $ab$ ) が観測され、また、積層欠陥 (// $ab$ ) に伴う転位も高濃度で観測された (黒丸内)。そして、この写真のように、白矢印で示す逆位相境界が高い濃度で観測される領域があったことが、薄膜 B の特徴である。逆位相境界はほぼ  $c$  軸方向に沿った相関ピン (面状欠陥) であり、高濃度の面状ピンの存在が低温度域での高い  $J_c$  をもたらすと同時に、熱励起磁束運動も起こしやすくしているのかもしれない。

YBCO 薄膜において、層状の結晶構造に起因するイントリンシックピンニング ( $ab$  平面相関ピン) は  $J_c$  の磁界角度依存性において  $H // ab$  に鋭いピークをもたらすが、同時に、 $n$  値については、 $H // ab$  中心のディップが観測される [3]。これは、相関ピンが高い  $J_c$  をもたらすが、隣り合うピンへの熱励起磁束運動を起こしやすく、 $n$  値の低下をもたらすことを示す例である。

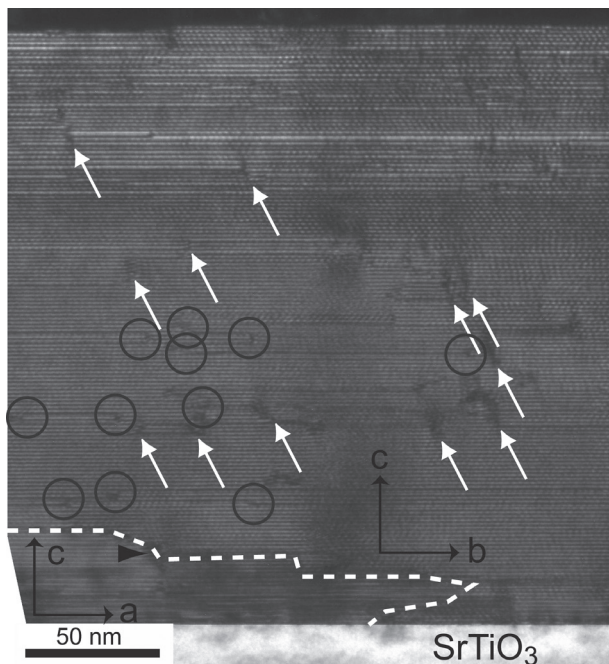


Fig. 3 Cross-sectional dark-field image of the Bi2212 thin film B, taken with  $g = [0016]$ .

### 参考文献

1. H. Yamasaki and K. Endo: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 87 (2013) p. 54
2. H. Yamasaki and K. Endo: Supercond. Sci. Tech., Vol. 27 (2014) p. 025014
3. L. Civale et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 15 (2005) p. 2808

## 密度制御による RE123 焼結体の臨界電流特性の改善

### Improvement of critical current properties of RE123 sintered bulks by control of density

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)

SHIMOYAMA Jun-ichi, HIROTA Tetsuya (Univ. of Tokyo), KON Kouichi, ICHIKAWA Naoki, INAMORI Satoshi and NAITO Kyogo (TEP)

E-mail: shimo@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

#### 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE123)は、銅酸化物超伝導体のなかで最も低い電気的磁氣的異方性を持ち、これにより不可逆磁場が高く、ピンニングが効きやすい。これにより磁場中での臨界電流特性に本質的に優れるが、この特長を材料の特性に生かせるのは単一結晶からなる熔融凝固バルクや薄膜、2軸配向多結晶薄膜である coated conductor に限られてきた。これは RE123 多結晶体における粒界の弱結合の問題によるもので、多結晶体では高度な 2 軸配向組織の形成によってのみほぼ完全に回避できる問題である。実際、通常の固相反応法で作製される RE123 の無配向焼結体では粒間の  $J_c$  が熔融凝固バルクや薄膜材料に比べて 2~4 桁低く、20 K においてもせいぜい数百 A cm<sup>-2</sup> でしかない。しかし、この低い  $J_c$  が 1 桁でも向上すれば普及性の高い電流リードなどの材料開発につながる。この 2~3 年の Y123 焼結体に関する我々の研究により、

- ① Y123 焼結体の密度を高めるための高温焼結は結晶の粗大化と同時にクラックを発生
- ② ①のため相対密度が 70%前後の試料で最高粒間  $J_c$  が発現
- ③ ボールミルによって微細化した Y123 粉末を用いることにより粒間  $J_c$  が改善
- ④ 800°C、酸素分圧 1 kPa 下での還元アニール過程の導入と酸素のオーバードープによってさらに粒間  $J_c$  が向上
- ⑤ Ca 添加もキャリアのオーバードープ効果によって粒間  $J_c$  の向上に有効

であることがわかってきている[1]。しかし、上記①、②のように相対密度が 70%程度に制限されていることから、有効な電流パスの割合が低い。そこで本研究では相対密度向上による粒間  $J_c$  改善の可能性を再検討した。焼結温度上昇による高密度化が適さないことから、今回は圧粉体成型時の圧力を高めることが Y123 焼結体の密度改善に及ぼす効果を調べた。

#### 2. 実験方法

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO を出発原料とし、湿式混合後、仮焼、粉碎、焼成の過程を経て最後にボールミル粉碎によって微細な Y123 単相の粉末を得た。この粉末から 80~200 MPa の圧力で一軸プレス、または 300 MPa の圧力で静水圧プレス(CIP)によりペレット状の圧粉体を得た。また、RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuO を出発原料に用い、仕込組成を RE<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (x = 0~0.2)とした焼結体も作製した。全ての試料は焼結後、800°C、酸素分圧 1 kPa 下でアニールし、最後に 300°C で酸素アニールを行った。試料の構成相、格子定数を X 線回折測定により、超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定により評価した。粒間  $J_c$  は残留磁化法により調べた。

#### 3. 結果と考察

プレス成型後の Y123 圧粉体の相対密度を調べた結果を Fig. 1 に示す。相対密度は 80 MPa で一軸プレスした試料の 54%から 300 MPa で CIP 処理した試料では 68 %に向上した。

なお、酸素量 $y$ が6.93においてY123の理論密度は6.37 g cm<sup>-3</sup>である。300 MPaでCIP処理した試料を空気中で焼成したところ、860°C、24時間焼成によって相対密度は75%になり、870°C、880°C、890°Cで低い温度から順にそれぞれ24時間の焼成を追加したところ、相対密度は79%、83%、86%と焼結の進行に伴う上昇を示した。これらの値は100 MPaで圧粉成型した試料よりも約10%高く、Fig. 2に880°Cで焼成した試料の研磨面の組織を示したがクラックも発生していない。粒間 $J_c$ は860°Cで24時間焼成した試料が最も高く、20 K、残留磁場下で4.0 x 10<sup>3</sup> A cm<sup>-2</sup>であった。この値は100 MPaで圧粉し、同じ条件で焼成した試料(相対密度70%)の $J_c$  (=3.2 x 10<sup>3</sup> A cm<sup>-2</sup>)よりも高い。しかし、焼結の進行にもかかわらず870°C以上で焼成した試料では $J_c$ が徐々に低下する傾向が認められた。これはクラックの発生ではなく、粒界に薄い非超伝導の不純物層が広がった可能性を示唆している。

講演ではCaドープY123焼結体の結果も報告し、Y123焼結体における $J_c$ 向上の可能性を議論したい。

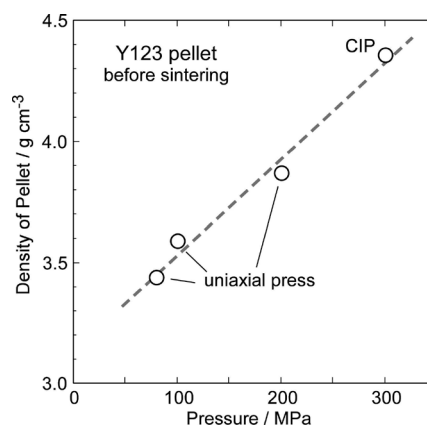


Fig. 1 Applied pressure dependence of density of Y123 pellets before sintering.

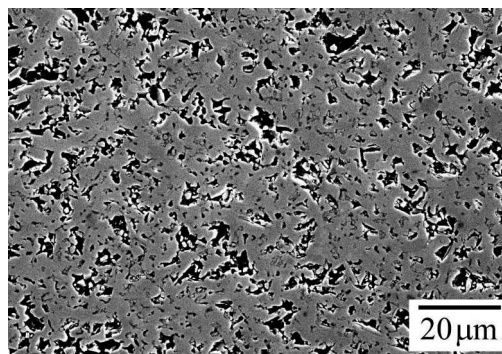


Fig. 2 Secondary electron image of polished surface of a Y123 bulk pressed under 300 MPa and sintered at 880°C.

#### 参考文献

1. J. Shimoyama *et al.*: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 88 (2013) p.96

# FF-MOD 法による Cl ドープ RE123 配向膜の作製

## Fabrication of Cl-doped RE123 films by FF-MOD method

元木 貴則, 下山 淳一, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工),  
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)  
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

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123)超伝導体薄膜の作製法の一つに低コストな有機金属熱分解法(MOD)法が挙げられる。なかでもフッ素を含まない Fluorine-Free MOD (FF-MOD)法は反応が単純で、Y123 相の結晶化が非常に速い<sup>[1]</sup>が、他の手法で作製された薄膜に比べて磁場中での  $J_c$  を低く、応用に向けた研究例が少ない。磁場中の  $J_c$  が低い原因として、123 相の結晶性が高いことと有効なピンニングセンターの導入が困難であることが挙げられる。前回我々は原料溶液に塩素ドープを行い従来より低温の 800°C で焼成することにより、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  (Ba2342)酸塩化物が Y123 に対して格子整合性の高いピンニングセンターとして導入され磁場中の  $J_c$  を改善するとともに、Y123 の 2 軸配向を補助し厚膜化を可能にすることを明らかにした<sup>[2]</sup>。本研究では、これまで FF-MOD 法において  $c$  軸配向膜の作製が困難であった Sn, Zr, Hf などの不純物元素と Cl の共ドープを試み Y123 薄膜のさらなる  $J_c$  の改善を目指した。

### 2. 実験方法

Y, Ba, Cu のアセチルアセトン塩溶液に塩酸、Sn, Zr, Hf を含む有機酸塩溶液を微量混合し、仕込組成が  $\text{YBa}_{2+2x}\text{Cu}_{3+3z}\text{O}_y\text{Cl}_{2z}\text{M}_z$  ( $x = 0, 0.05, z = 0 - 0.05$ ;  $M = \text{Sn, Zr, Hf}$ ) となるように溶液を調製した。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  $\text{O}_2/\text{Ar}$  フロー中  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , 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。また、金属クラッド基板に対しても同様の方法で成膜を行い、設計膜厚 0.1–1.2  $\mu\text{m}$  の薄膜を作製した。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、SQUID を用いた磁化測定( $H \parallel c$ )を行った。 $J_c$  は磁化ヒステリシスの幅から拡張 Bean モデルを用いて計算した。金属基板上に成膜した試料については誘導法により  $I_c$  を評価した。

### 3. 結果

作製した薄膜の配向度を評価する指標として表面 XRD による Y123(005)ピーク強度を用いた。 $M = \text{Sn, Zr, Hf}$  のドープ量とピーク強度の関係を Fig. 1 に示す。Cl ドープによって Y123 よりも先に生成する Ba2342 の配向補助効果を反映し、どの金属不純物に対してもおよそ 1 mol% まで Cl との共ドープによって強い  $c$  軸配向が維持できることがわかった。それに伴いノンドープのものに比べて大きく  $J_c$  特性が改善し、40 K 低磁場において  $J_c$  が  $10 \text{ MAcm}^{-2}$  を超える薄膜の作製に成功した。

金属基板上に成膜したノンドープの Y123 薄膜について設計膜厚に対する 77 K, 低磁場における  $I_c$  を Fig. 2 に示す。

0.8  $\mu\text{m}$  までの厚膜化で  $I_c$  が向上したが、1.2  $\mu\text{m}$  では  $I_c$  が低下し、このとき配向度が劣化したことがわかった。金属基板上での成膜における焼成条件や Cl ドープ条件の最適化を行うことにより、配向度を維持した厚膜化、および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.*, *Abstracts of CSSJ Conference* **88** (2013) 181.

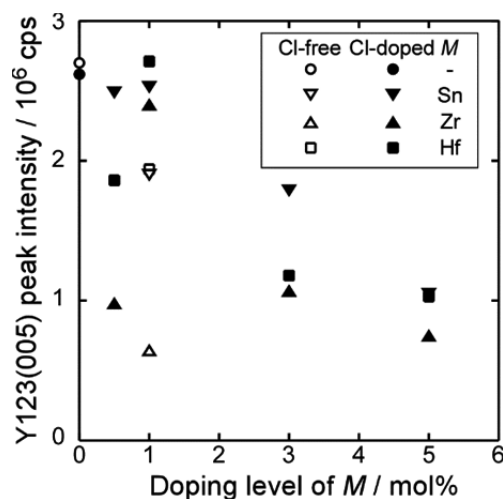


Fig. 1 Relationship between doping levels of  $M$  (Sn, Zr, Hf) and intensities of 005 peaks of Y123.

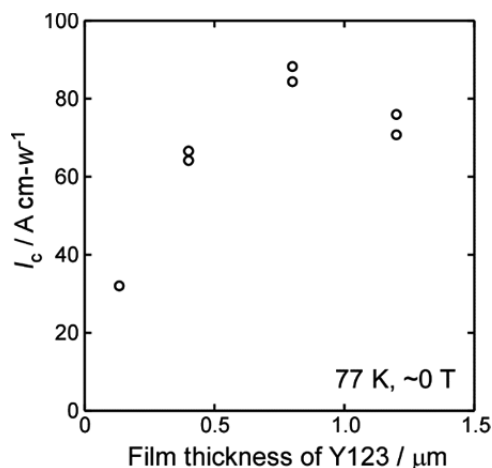


Fig. 2 Dependence of  $I_c$  at 77 K of Y123 films grown on metal substrates on film thickness.

# 電気抵抗測定による $\text{BaZrO}_3$ 導入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の結晶成長過程の考察

## Growth process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film with $\text{BaZrO}_3$ by electric resistance measurement

寺西 亮, 西村章吾, 山田和広, 金子賢治(九州大学); 吉積正晃, 和泉輝郎(超電導工研)

TERANISHI Ryo, NISHIMURA Shogo, YAMADA Kazuhiro, KANEKO Kenji (Kyushu Univ.);

YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo (SRL-ISTEC)

E-mail: teranishi@zaiko.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

溶液塗布熱分解法は、真空装置など複雑な装置を必要とせず高い収率で目的の材料を作製できる手法であり、Y系薄膜線材の作製方法として有望視されている。同法にてZr塩を含んだ溶液を用いて  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO) 膜を作製すると、磁束ピン止め点として  $\text{BaZrO}_3$  の微細な粒を膜中に効果的に分散させることができ[1]、等方的な臨界電流密度( $J_c$ )の磁場角度依存性を発現させることができる[2]。線材実用化には、ピン止め点導入膜の組織制御による高 $J_c$ 化が必要であり、その為には膜の結晶成長過程の知見が重要である。

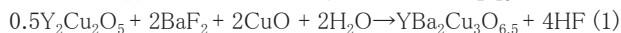
成長過程の調査では、熱処理途中の急冷試料のX線回折法による結晶相の分析や電子顕微鏡による微構造解析等の手法により、有用な情報を得ることができる。これらに加えて、熱処理途中の膜生成に関する情報をIn-situに取得することができれば、成長過程の考察の一助となるはずである。そこで、本研究では熱処理途中の膜の電気抵抗変化をその場観察し、膜の結晶成長過程との相関を考察した。

### 2. 実験方法

Y, Baの三フッ化酢酸塩とCuのオクチル酸塩を金属モル比でY:Ba:Cu = 1:1.5:3にて混合した溶液にナフテン酸Zrを1 mol%添加し、 $\text{CeO}_2/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$  基板にスピンコート塗布した。次に、水蒸気を含んだ酸素中で最高温度430℃にて仮焼し、溶液塗布と仮焼を更に2回繰り返して仮焼膜を作製した。その後、低酸素雰囲気下で780℃にて150分本焼しYBCO膜を得ると共に、本焼途中に急冷試料を作製してXRD- $\theta/2\theta$  scanにより膜の生成相を分析した。また、本研究では本焼前に600℃で180分間の温度保持工程を導入した際の膜質への影響について、熱処理中の膜の電気抵抗変化を4端子法により測定し、導電率の観点から考察した。

### 3. 結果と考察

原料に三フッ化酢酸塩を用いる本法では、下記(1)式のように前駆体中の  $\text{BaF}_2$  と水分との反応により  $\text{BaF}_2$  が分解し、YBCOの生成が進行することが報告されている[3]。



そこで、本焼途中に急冷試料を作製し、生成相の温度依存性をXRDにより調べた。Fig.1に、 $\text{BaF}_2$ 及びYBCOの各温度におけるピーク強度を示す。 $\text{BaF}_2$ は600℃から780℃の間でピーク強度が増大し、同温での本焼完了までにピーク強度が低下した。一方、YBCOは700℃より高温でピーク強度が増大し、780℃到達後の本焼完了にかけて顕著に増大した。これらのことから、600℃から780℃付近までは前駆体が生成し(前駆体生成領域)、780℃到達後に $\text{BaF}_2$ が分解してYBCOの生成が進行する(YBCO生成領域)ことが分かった。

次に、本焼前の600℃で180分間の温度保持工程導入の影響について、780℃到達以降のYBCO生成領域における膜の導電率を測定し、考察した。Fig.2に本焼保持時間と導電率の関係を示す。導電率の変化は前駆体からYBCOへの相変態に起因すると考えられ、同図中に矢印で示す平坦域に達した時間はYBCOの生成反応が終了する時間と見積ることができる。温度保持工程を導入した試料では、0minで示される本焼温度到達時点で導電率が上昇し、約10minで飽

和した。一方、導入しない試料では約3minの時点から導電率の上昇が観察され約35minで飽和し、両者の導電率が飽和値に達するまでの経過時間に明らかな差異が認められた。0minで急冷した両試料のXRDを比較すると、YBCO相のピーク強度は温度保持を導入した試料でより大きな値を示したことを考慮すると、温度保持工程の導入によってYBCOの結晶化開始温度が低温側にシフトし、その結果として本焼温度到達後の短い時間で導電率が飽和、すなわちYBCOの生成反応が完了したものと考えられる。

以上より、本焼時の電気抵抗測定はYBCOの生成挙動を調査する手法として有用であると判断され、本手法によって、熱処理工程の膜質への影響やYBCO生成反応時間を見積もることが可能であることが分かった。

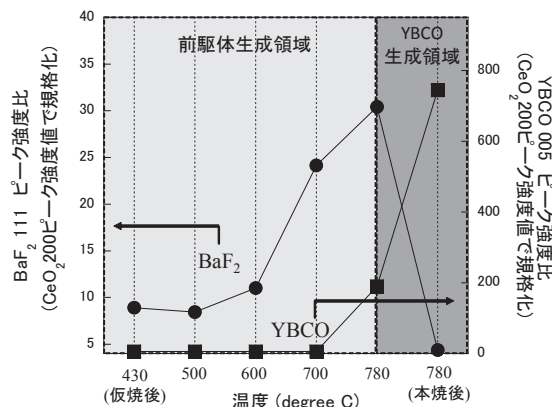


Fig.1 XRD peak intensities of quenched films.

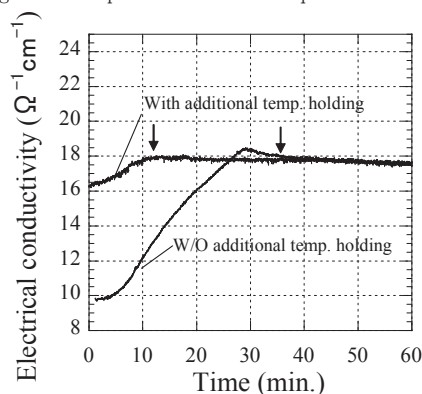


Fig.2 Dependences of electrical conductivity on holding period at 780°C.

### 謝辞

本研究は、高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として経済産業省の委託及びリットリウム系超電導電力機器技術研究開発の一環としてNEDOの委託により実施した。

### 参考文献

1. J. Gutierrez, et al.: Nat. Mater., Vol. 6 (2007) p.367
2. M. Miura, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol.23 (2010) p.014013
3. J. Shibata, et al.: J. Mater. Res., Vol.17 No.6 (2002) p.1266



# イオン溶液を用いたスピコート法による BSCCO 薄膜作製

## Preparation of BSCCO Thin Films by Spin Coating Method using Ion Solutions

内山 哲治, 功刀 裕平, 大友 博世(宮城教育大)  
 UCHIYAMA Tetsuji, KUNUGI Yuhei, Ohtomo Hirotsugu (MUE)  
 E-mail: tetsu-u@miyakyo-u.ac.jp

### 1. はじめに

われわれは、酸化物高温超伝導の高周波応用を目指し、BSCCO ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n-x}$ ) 薄膜の作製を行っている。薄膜作製方法としては、従来のレーザー蒸着法などよりも低コストで簡易な塗布法を用いた。塗布法とは、原料が含まれている溶液を基板に塗布し、熱処理することで成膜する方法である。溶液としては、市販品である有機金属溶液やわれわれの研究室で開発した BSCCO 焼結体粉末を有機溶液に混ぜた有機懸濁液などが挙げられる。しかし、有機金属溶液では、組成変化などの調節が困難であり、有機懸濁液では BSCCO 焼結体粉末を作製する手間がかかる。そのため、本研究では酸を用いて BSCCO の原材料をイオン化させた溶液を用いて BSCCO 超伝導体薄膜を作製する実験を試みた。

酸としては、塩酸と硝酸を用いた。塩酸を用いたイオン溶液の場合、加水分解反応において難溶性のオキシ塩化ビスマス  $\text{BiOCl}$  が生成され、BSCCO としては  $n=1$  の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  (Bi-2201) 薄膜を作製することが出来た。一方、硝酸を用いたイオン溶液の場合、Bi-2201 が混在したものの超伝導転移温度が 90K 級の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ( $n=2$ ) (Bi-2212) 薄膜を作製することに成功した。

### 2. 実験方法

イオン溶液は、Bi-2212 の化学量論組成で混合した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  の粉末に塩酸または硝酸を加えて作製した (前者のイオン溶液を塩酸イオン溶液、後者のイオン溶液を硝酸イオン溶液と呼ぶことにする)。成膜方法は、一般の塗布法と同様であり、各溶液を MgO(100) 基板上に塗布しスピナーで均一化した後、焼成として  $510\text{--}570^\circ\text{C}$  で 1 時間の仮焼き、 $910^\circ\text{C}$  で 6 時間の本焼きを行った。

試料の評価は、通常の  $2\theta/\theta$  スキャンによる X-線回折 (XRD) 測定と、基板面内配向性を評価するために  $\phi$ -スキャン測定を行った。また、四端子法による電気抵抗の温度依存性測定を行った。

### 3. 実験結果

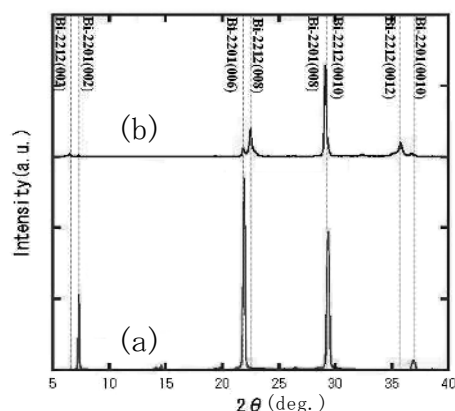


Fig.1 A typical X-ray diffraction patterns of BSCCO films on MgO substrates. (a) HCl ion solution and (b)  $\text{HNO}_3$  ion solution were used.

この作製方法で得られた薄膜の膜厚は、約 300nm であった。塩酸イオン溶液と硝酸イオン溶液において、MgO(100) 基板上に作製した BSCCO 薄膜の典型的な XRD 測定結果を Fig.1 に示す。Fig.1 (a) 塩酸イオン溶液を用いた場合は、Bi-2201 単相のみが成長していることが分かる。一方、Fig.1 (b) 硝酸イオン溶液を用いた場合は、Bi-2212 相がメインであるが Bi-2201 相が若干成長していることが分かる。また、 $\phi$ -スキャン測定によって面内配向性を調べたところ、Bi-2201(115) および Bi-2212(115) が共に 4 回対称性を示しており、面内でのエピタキシャル成長が確認された (硝酸イオン溶液の場合のみを Fig.2 に示す)。

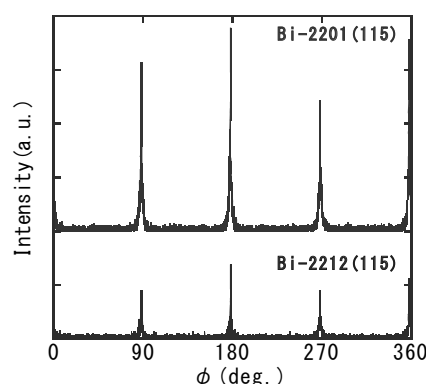


Fig.2 A typical  $\phi$ -scanning patterns of BSCCO films on MgO substrates prepared by using the  $\text{HNO}_3$  ion solution.

また、電気抵抗の温度依存性測定では、塩酸イオン溶液を用いた場合の Bi-2201 薄膜は、80K 近傍から以下の温度において急激な抵抗の上昇を持つ半導体的挙動を示した。また、硝酸イオン溶液を用いた場合の Bi-2212 がメインの薄膜においては、温度下降に伴い 90K 近傍から抵抗の減少が見られ超伝導転移が観測された。しかしながら、77K までにゼロ抵抗を示さず、現在、作製条件の最適化を行っている。

### 4. まとめ

非常に安価でかつ組成制御が容易なイオン溶液による実験を行った。塩酸イオン溶液を用いた場合は、単相 Bi-2201 薄膜が作製できることが分かった。硝酸イオン溶液を用いた場合は、Bi-2201 が混在しているものの Bi-2212 薄膜を作製することに成功した。現在は、作製条件の最適化を行っているが、イオン溶液を用いた塗布法においても有機金属などを用いた場合と同様に BSCCO 薄膜の作製が可能であることを見出した。