

SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃を導電性中間層に使用した銀不使用低コスト RE123 線材

Ag free low-cost RE123 coated conductor by using conductive SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃ buffer layer

土井 俊哉(京大, JST-ALCA); 橋本 真幸(京大); 堀井 滋(京大, JST-ALCA); 一瀬 中(電中研, JST-ALCA)

DOI Toshiya(Kyoto Univ., JST-ALCA); HASHIMOTO Masayuki(Kyoto Univ.);
HORII Shigeru(Kyoto Univ., JST-ALCA); ICHINOSE Ataru(CRIEPI, JST-ALCA)

E-mail: doi@device.energy.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

液体窒素冷却で使用可能な Y 系線材の開発が進み、現在 IBAD 法もしくは RABITS 法によって製造された Y 系超電導線材が市販されている。しかし、どちらの線材も非常に高価格であるため、一般への普及が進まない状況にある。これら Y 系線材の中で基材テープ、および Ag 層は大きなコストウエートを占めていると考えられる。これらの部分の大幅なコスト低減を図るためには、ハステロイや NiW 合金テープを安価なコモンメタルを用いた基材テープに変更すると同時に、YBCO 層の上に安定化層を形成するために不可欠な Ag 層を不要にする新しい線材構造の採用が有効と考えられる。

我々は、これまで絶縁性酸化物が用いられてきた中間層に導電性酸化物を採用した新規な YBCO/SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃/Ni/{100}<001>Cu テープ構造を提案し[1]、新構造の短尺線材で 2.6 MA/cm² (at 77 K, 自己磁場中)と実用線材と同等の高い J_c が得られることを報告してきた[2]。今回、SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃ 導電性中間層の厚さを変えて作製した試料について報告する。

2. 実験方法

基材には田中貴金属工業製(市販)の Ni めっき{100}<001>結晶集合組織 Cu/SUS316 貼合せテープを用いた。SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃ (Nb-STO)および YBCO 層の作製には KrF エキシマレーザーを光源とするパルスレーザー蒸着法(PLD 法)を用いた。SrTi_{0.95}Nb_{0.95}O₃ 層の厚さは 120, 400, 600, 800 nm とした。作製した薄膜の表面状態の評価は走査型電子顕微鏡(SEM)により、配向度の評価は X 線回折により行った。また、透過型電子顕微鏡(TEM)により試料断面の観察を行った。

3. 結果と考察

Ni めっき{100}<001>結晶集合組織 Cu/SUS316 貼合せテープ(Ni/Cu/SUS316 テープ)上に、Nb-STO 導電性中間層を形成し、その上に YBCO 層を作製した。X 線回折測定(θ -2 θ 法および極点図法)結果から、何れの Nb-STO 層厚で作製した試料においても、Nb-STO 層および YBCO 層は良好な 2 軸配向を有していることが確認できた。

図 1 に、Nb-STO 層厚を 800 nm として作製した YBCO/Nb-STO/Ni/Cu/SUS316 テープ試料の断面 TEM 観察

結果を示す。Nb-STO/YBCO 界面はシャープで Nb-STO 中間層と YBCO 層の間で反応や拡散は生じていない事が分かる。EDX 分析を行った結果からも同様のことが確認できた。また Ni/Nb-STO 界面もシャープであり、反応あるいは拡散層が存在しないことが確認できる。EDX 分析を行った結果からも界面に NiO などの反応層は存在しないことが確認できた。Nb-STO 層厚を 120 nm として作製した試料においては、Ni/Nb-STO 界面に一部薄い NiO 層が生成していたが[2]、今回、Nb-STO 層を厚くすることで、YBCO 成膜中の酸素拡散をブロックして、Ni めっき層表面での絶縁性 NiO 層の生成を防止できることが分かった。

以上のことから、導電性中間層として Nb-STO を用いることで界面に反応生成物が存在しない、良好な REBCO 線材が作製可能であることが分かった。

[1] 土井ら、応用物理 84(2015)、pp.419-422。

[2] 土井ら、日本金属学会誌、印刷中。

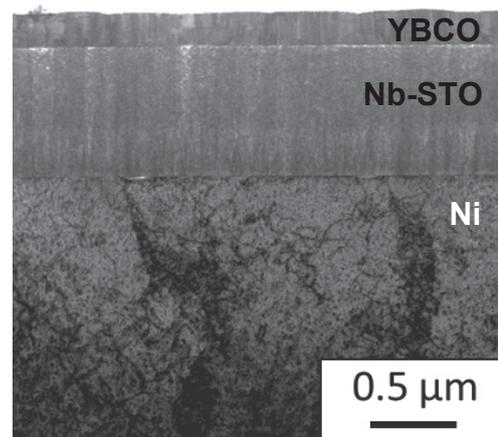


Fig. 1 Cross-sectional STEM image of the YBCO/Nb-STO/Ni/Cu/SUS316 tape.

フッ素フリーMOD法によるGdBCO配向膜の作製

Preparation of textured GdBCO thin films using fluorine-free MOD method

元木 貴則, 下山 淳一, 中村 新一 (青学大); 本田 元気, 永石 竜起 (住友電工)

MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi, NAKAMURA Shin-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);
HONDA Genki, NAGAISHI Tatsuoki (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

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

1. はじめに

REBa₂Cu₃O₇ (REBCO) 超伝導体薄膜の作製法のなかで、フッ素フリー(Free Fluorine) MOD法は単純な固相反応により、REBCO相が短時間で生成するという特徴があり^[1]量産化に適した手法といえる。TFA-MOD法やPLD法ではREとしてT_cの高いGdを用いたGdBCO長尺線材の研究開発が進められている。一方、FF-MOD法においては、高臨界電流特性を示すYBCO以外のREBCO配向膜の作製例は少ない^[2]。これまで我々は原料溶液へのCl添加によりc軸配向したBa₂Cu₃O₄Cl₂ (Ba2342)酸塩化物が膜中に析出し、YBCOの2軸配向を促進するとともに、磁場中のJ_c特性を改善することを報告してきた^[3,4]。

本研究では、FF-MOD法を用いてGdBCO配向膜を作製することを目指し、SrTiO₃単結晶基板および金属Clad基板上にBa2342酸塩化物を含むGdBCO薄膜を作製し、結晶配向性および超伝導特性を評価した。

2. 実験方法

Gd, Ba, Cu および Cl を含む有機金属塩溶液を、SrTiO₃(100)単結晶基板もしくは金属Clad基板上にスピコートにより塗布した後、酸素気流中~500°Cで仮焼して有機物を分解した。この操作を2回繰り返して仮焼膜を作製し、続いてO₂(3, 10 Pa)/Arフロー中、760-820°C, 1-18 hの条件下で焼成した。最後に酸素気流中320°Cでのアニールによってキャリア濃度を調節した。得られた試料の膜厚は~0.4 μm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、誘導法により液体窒素浸漬下でJ_cの評価を行った。

3. 結果と考察

様々な温度・時間・酸素分圧で焼成条件を検討した結果、これまでのところ820°C, 1 h, P_{O₂} = 10 Paおよび760°C, 18 h, P_{O₂} = 3 Paの焼成でc軸配向したGdBCO薄膜が得られている。Fig. 1にSrTiO₃およびClad基板上にこれらの焼成条件で作製したGdBCO薄膜の表面XRDパターンを示す。単結晶基板と金属基板的どちらにおいてもc軸配向したBa2342の生成とともにGdBCOの(00l)ピークが強く表れていることが分かる。これまでにCl添加で生成したBa2342がYBCOの配向を補助することを報告してきたが、GdBCOの場合もCl添加が配向膜の作製に有効である可能性が考えられる。また、一部(103)ピークなどの無配向粒由来のピークが表れており、焼成過程のさらなる最適化が必要であることが示唆された。

Fig. 2に、760°C, 18 h, P_{O₂} = 3 Paの条件下でClad基板上に作製したGdBCO薄膜の断面TEM像および膜全体の電子線回折像を示す。やや粗大な不純物も見られたものの、電子線回折像から金属基板表面、中間層、GdBCO層のすべてが良く配向していることが確認された。また、Ba2342

酸塩化物由来の回折点もGdBCOとほとんど同じ直線上に確認され、ab面方向にGdBCOと格子の整合性良く析出していることが示唆された。誘導法で調べたこの薄膜のI_c(77 K, ~0 T)は76 A cm⁻¹であった。当日は、SrTiO₃基板およびClad基板上に作製したGdBCO薄膜の臨界電流特性について詳しく議論する予定である。

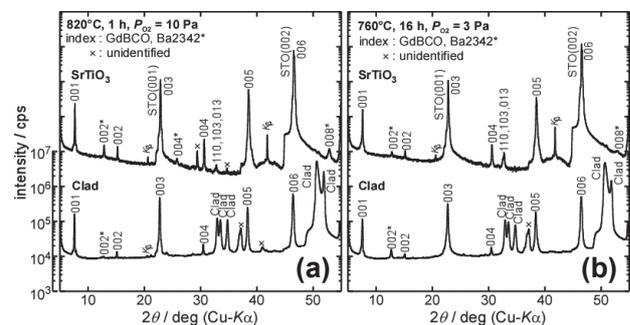


Fig. 1 Surface XRD patterns of GdBCO thin films prepared on SrTiO₃ or Clad substrates under sintering conditions of 820°C, 1 h, P_{O₂} = 10 Pa (a) and 760°C, 18 h, P_{O₂} = 3 Pa (b).

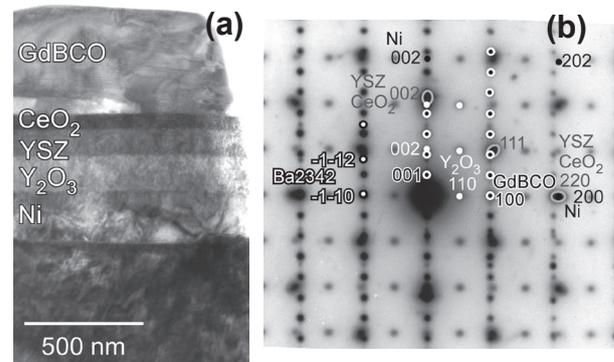


Fig. 2 Cross-sectional TEM image (a) and electron diffraction pattern (b) of a GdBCO film grown on the Clad substrate. GdBCO and all intermediate layers are coherently connected with the existence of aligned Ba2342.

参考文献

- [1] Y. Ishiwata *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7500804.
- [2] B. J. Kim *et al.*, *Physica C*, **445-448** (2006) 582-6.
- [3] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 095017.
- [4] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 015006.

GdBCO 高温超電導線材の磁場中 J_c の温度依存性Temperature dependence of in-field- J_c in GdBCO coated conductors

高木 健次, 松本 要, 堀出 朋哉 (九工大); 和泉 輝郎 (ISTEC)

KENJI Takagi, MATSUMOTO Kaname, HORIDE Tomoya (Kyushu Institute of Technology); TERUO Izumi (ISTEC)

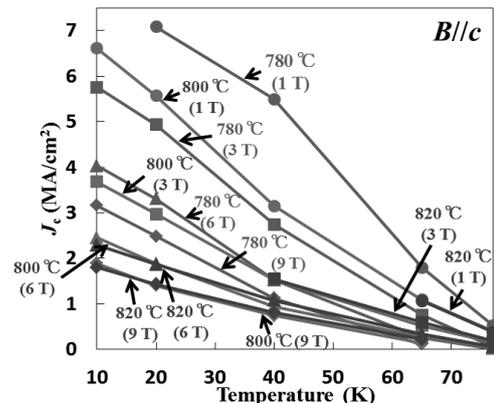
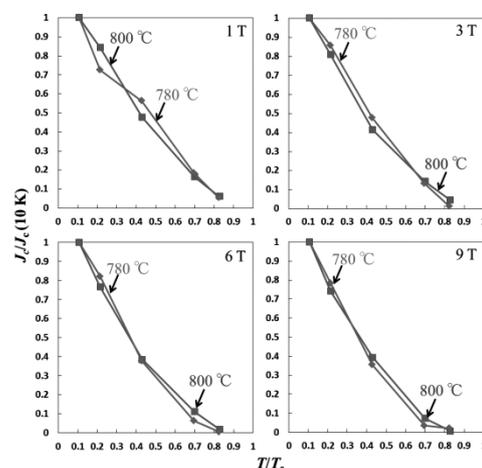
E-mail: matsu@post.matsc.kyutech.ac.jp

REBCO 高温超電導体を用いたコーテッドコンダクター型の超電導線材開発が急速に進んでいる。従来、コーテッドコンダクター開発では 65-77 K 応用を目指した開発が行われてきたが、近年では高磁場発生コイルを目指して 10-30 K 温度領域におけるその優れた低温 J_c 特性に着目した研究も活発化してきている。低温においては温度ゆらぎが抑制され、かつ超電導凝縮エネルギーが大きくなることと共に、コヒーレンス長が短くなることから、酸素欠損や転位、微小析出物などの様々な結晶欠陥がピン止め力に効いてくる。その結果として、10-30 K における巨視的ピン止め力 F_p^{max} ($=J_c \times B$) は 65-77 K に比べて数 10 倍に増大するものと考えられている。しかし、77 K 未満の低温域において REBCO コーテッドコンダクターの磁場中 J_c がどのような温度特性を示すのか必ずしもよく理解されているわけではない。そこで本研究ではパルスレーザー蒸着法で作製した GdBCO ($GdBa_2Cu_3O_y$) コーテッドコンダクターに着目し、その磁場中 J_c の温度特性を明らかにすることを目的とした。

GdBCO コーテッドコンダクターの作製において基板には IBAD-MgO 基板を用いた。GdBCO 薄膜作製にはエキシマレーザーによる PLD 法を用いた。作製条件としては基板温度(T_s): 760~820 °C、基板-ターゲット間距離: 70 mm、レーザー周波数: 10 Hz、レーザーショット数: 9000 pulses、酸素分圧: 400 mTorr で行った。作製した試料を電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)による表面観察、X 線回折(XRD)による結晶配向性の評価(θ -2 θ スキャン、ロックンブグカーブスキャン、 ϕ スキャン)、直流四端子法(PPMS)による超伝導特性の評価を行った。

XRD による θ -2 θ スキャンでは、GdBCO の(00 n)面ピークを確認することができた。FE-SEM による表面観察より、全ての試料において a 軸粒が散見された。しかし、基板温度が高くなるにつれてその量は減少したが 820 °C では再

び a 軸粒が増大した。PPMS を用いた超伝導特性の測定では、各試料の T_c 測定の結果、780 °C 試料が最も T_c ($=93.38$ K) が高く、780 °C から離れると T_c は低くなる傾向を示した。図 1 に一定磁場下における J_c の温度依存性を示す。780 °C が最も優れた温度依存性を示し、10 K においては F_p^{max} は 9 T においても単調に増加しており 280 GN/m³ 程度となった。一方、磁場一定における J_c 値の温度依存性を規格化して比較したものが図 2 である。いずれの磁場下においてもほぼ同じ温度依存性を示していることが分かる。この振る舞いを解析することでどのようなピン止め機構が働いているのか明らかにできると期待される。

図 1 GdBCO 線材の磁場中 J_c の温度依存性図 2 GdBCO 線材の規格化 J_c の温度依存性

実用 REBCO 超電導線における臨界電流の一軸歪依存性のメカニズム

Mechanism for the Uniaxial Strain Dependence of the Critical Current in Practical REBCO Tapes

長村 光造(応用科学研); 町屋 修太郎(大同大); Hampshire Damian(Durham 大)
 OSAMURA Kozo (RIAS); MACHIYA Shutaro (Daido Univ.); HAMPSHIRE Damian (Durham Univ.)
 E-mail: kozo_osamura@rias.or.jp

1. はじめに

Superpower, SuNAM 等の[100]配向の実用 REBCO 超電導線の臨界電流の一軸歪依存性に極大が出現することはよく知られており、著者らもそれを確認した[1]。その極大の特徴とその原因について検討したので報告する。

2. 試験方法

供試料には市販されている、Superpower, SuNAM の 2 種類の REBCO テープ線材を用いた。島津製作所製引張試験機を用い試料部分を液体窒素に浸漬し、試料に電圧端子を取り付け、チャック部分から電流を流して I-V 測定を行い臨界電流及び n 値を決定した。試料の保持方法としては(a)テープそのものをチャックする、(b) テープを張り付けたスプリングボード(SB)をチャックする2通りの方法がとられた。また Spring-8 BL45XU において臨界測定に用いたと同様な治具を用いて印加歪の下での超電導層に生起する局所歪の測定を室温で行った。

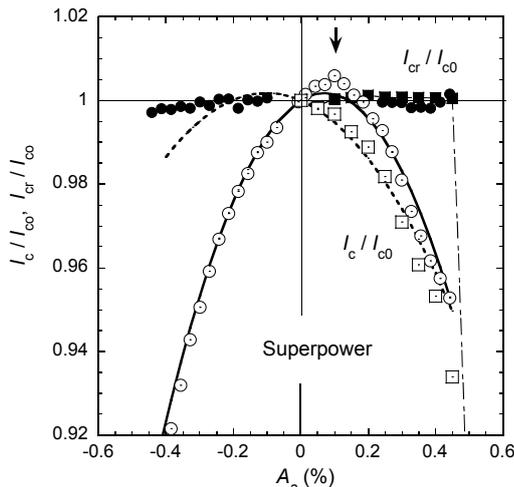


Fig. 1 A comparison of the normalized critical currents, I_c/I_{c0} and I_{cr}/I_{c0} versus applied strain for the Superpower tape in both the freestanding (■, □) and springboard (●, ○) configurations. The solid and dotted curves are the curve fitted results by using Eqn (1)

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に Superpower のテープについて、2種類の方法で測定した臨界電流の印加歪依存性を示す。なおここで I_c/I_{c0} は歪 A_a のときの値、 I_{cr}/I_{c0} は $A_a=0$ に戻ったときの値である。 I_{cr}/I_{c0} がほぼ1に戻った時にはまだ劣化の起こっていない可逆領域にあることを示す。つまりほぼ $A_a=0.5\%$ 付近で一点鎖線で示したように I_{cr}/I_{c0} が急激に低下するのは超電導層が破断したことを示している。(a)テープに引張歪を印加して $A_a > 0$ の範囲での臨界電流の変化 (b)スプリングボードを引張および圧縮することにより圧縮歪から引張歪の範囲で調べた臨界電流の変化が示されている。 $A_a > 0$ の領域で両者の臨界電流の印加歪依存性に違いがあることが解る。(b)の場合には臨界電流の歪依存性に極大が現れている。この顕著な相違は試料テープをスプリングボードにハンダ付けすることにより REBCO 超

電導層に生起する局所歪が変化したこと起因すると考えられる。

[100]配向の実用 REBCO 超電導線では軸方向に A 軸ドメインと B 軸ドメインが交互に配列しており、電流はこれらのドメインを直列的に流れることになる。この状況を反映する臨界電流の一軸歪依存性のモデルを我々は最近提案した[2]。図2に規格化された臨界電流の $\Delta J_c/J_c(0)$ いわゆる歪依存性を示す。ここで f は A 軸ドメインの体積分率である。一般に臨界電流の歪依存性に極大がみられるが、その位置は体積分率により変化する。本質的には A 軸ドメインと B 軸ドメインでは一軸歪に対して臨界温度のような熱力学的パラメータが正および負の勾配を持つことに起因している。

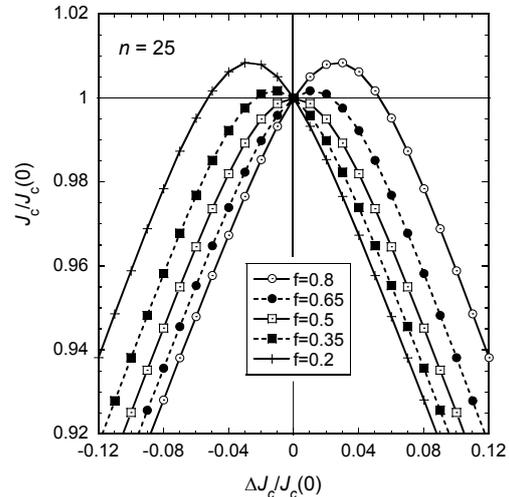


Fig.2 A calculation of the normalized critical current for a material with two populations of A-and B-domains contributing to J_c . The x-axis is the fractional change in J_c in these populations.

本モデルによると臨界電流の歪依存性は次式で示される。

$$I_c = I_c(0) \left\{ 1 - (1-2f)gA_a - 2(1-f)f(1+n)g^2A_a^2 + O[A_a^3] \right\} \quad \text{Eqn (1)}$$

図1の実曲線は上式を $f=0.645$, $g=0.172$, $n=25$ としてスプリングボード上のテープのデータにfittingさせたものである。また点線の曲線はテープに単純に引張歪を加えたときのデータにfittingさせたものである。このように本モデルは臨界電流の歪依存性をよく表すことが明らかとなった。SuNAM線材についても同様の結果を得た。

参考文献

- [1] 長村光造, 町屋修太郎, Hampshire Damian; 実用 REBCO 超電導線における臨界電流の一軸歪依存性, 2015 秋 第 9 2 回低温工学講演概要集 3C-p05
- [2] K Osamura, S Machiya, D P. Hampshire; Mechanism for the Uniaxial Strain Dependence of the Critical Current in Practical REBCO Tapes, SUST 29 (2016) 065019

高温焼結した RE-Ba-Cu-O の超伝導特性

Superconducting properties of RE-Ba-Cu-O sintered at high temperatures

下山 淳一, 元木 貴則(青学大); 市川 直樹, 今 康一, 稲森 聡, 内藤 恭吾(ティーイーピー)

SHIMOYAMA Jun-ichi, MOTOKI Takanori (Aoyama Gakuin Univ.); ICHIKAWA Naoki, KON Koichi, INAMORI Satoshi, NAITO Kyogo (TEP)
E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

1. はじめに

我々は、RE123($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$)、RE247($\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$)など、RE-Ba-Cu-O 系の焼結体の研究を通じて、新しいタイプの高温超伝導多結晶材料の創出を目指している。これまで、Y123 については、微細仮焼粉末の使用、高い圧力下での成型、比較的低温における還元雰囲気下での焼成やポストアニール、平衡酸素量の増加や Ca ドープによるキャリアのオーバードープ状態の実現が、無配向焼結体の粒間 J_c や不可逆磁場の改善に有効であること、20 K、低磁場下での粒間 J_c が従来の Y123 焼結体より 1 桁以上高い $\sim 6 \text{ kA cm}^{-2}$ に達することを報告してきた^[1]。同様な傾向は Sm123, Er123 でも確認できており、これらは RE123 焼結体の高 J_c 化に共通する有効な手法であるといえる。

一方、RE247 については、酸素分圧を調整した石英封管内での焼成により、簡便に合成できること、特に高温で焼成した場合には *ab* 面が広い平板状の大型結晶が成長しやすいことを報告してきた^[2]。RE247 は RE123 よりも高温、高酸素分圧下で生成する相で、一連の合成を通じて、試料とアルミナ容器との反応が高温でも起こりにくいことがわかってきた。空気中で Y123 を合成する場合には、920°C 以上の温度で少量ではあるが液相が生じ、容器物質との反応が始まるのに対し、Y247 の合成では 990°C で焼成してもアルミナ容器とほとんど反応しない。これは、酸素分圧を高くすれば高温焼成による高純度 RE-Ba-Cu-O 焼結体の作製が可能になることを示唆している。

Fig. 1 に Y-Ba-Cu-O 系の状態図を示した。123, 247, 124 の領域は仕込組成が Y247 のときに Y123, Y247, Y124 相が生成する条件を示している。A は仕込組成 Y123 から自発的に Y が Ba サイトを置換し超伝導特性が大きく劣化した Y123 焼結体が得られる条件、B は Y123 焼結体を作製する標準的な条件、C は還元ポストアニールによって Y123 の Ba サイトの Y の置換が抑制でき、結晶粒間の結合も強くなる条件である。これらに対し、D では RE-Ba-Cu-O 系の合成例の報告が極めて少なく、仕込組成と構成相、その微細組織や超伝導特性はほとんどわかっていない。

そこで、本研究では様々な出発組成から Y-Ba-Cu-O 焼結体作製における、高温焼結の効果の解明を目指した。

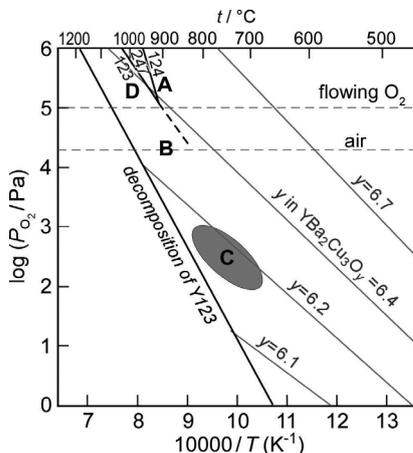


Fig. 1 Phase diagram of Y-Ba-Cu-O system.

2. 実験方法

Y-Ba-Cu-O 焼結体は Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO を出発原料とし、目的金属組成が Y:Ba:Cu = 1:2:3~4 の焼結体を空気中での固相反応法により合成した。これらは RE123 相が主相で Cu が 3 より大きい組成の試料は CuO を含む。続いて高温微量熱天秤を用い酸素気流中で 400°C から 250°C まで 12 時間以上かけて徐冷し RE123 相の酸素量 y をおおよそ 6.95 とした。この前駆体をアルミナのタンマン管に入れ、石英管に真空または大気中で封入した。焼成は 930~990°C で 16~24 時間行い、炉冷した。なお、この方法では高温で RE123 から脱離する酸素の量によって石英管内の酸素分圧が制御できる。また、Y サイトの 5% を Ca で置換した試料も作製した。試料の構成相は粉末 XRD、微細組織は SEM、磁化特性は SQUID 磁束計により調べた。

3. 結果と考察

仕込組成が Y:Ba:Cu = 1:2:3.25~4 の場合、Y247 が生成する条件で焼結すると、組成によらず Y247 相が生成した。また、D の条件で焼成すると、Y:Ba:Cu = 1:2:3~4 の仕込組成より Y123 相が生成したが、大型の平板状結晶が成長した。

Ca をドープした試料では、仕込組成が (Y,Ca)123 であっても Y247 相が生成しやすい傾向が認められた。Fig. 2 に 990°C、 $P_{\text{O}_2} \sim 0.2 \text{ MPa}$ で焼成した仕込組成 Y123 と (Y,Ca)123 の試料の粉末 XRD パターンを示す。Ca をドープしない試料では Y123 単相であるが、Ca を 5% ドープした試料にはほとんど Y123 相が残っておらず、Y247, Y124 と Y211(Y_2BaCuO_3) が主相であった。この事実は Ca をドープすることにより Fig. 1 に示した相図が大きく変化することを示唆している。講演では Y-Ba-Cu-O 系の生成相、生成した相の安定領域について超伝導特性の変化と合わせて議論する。

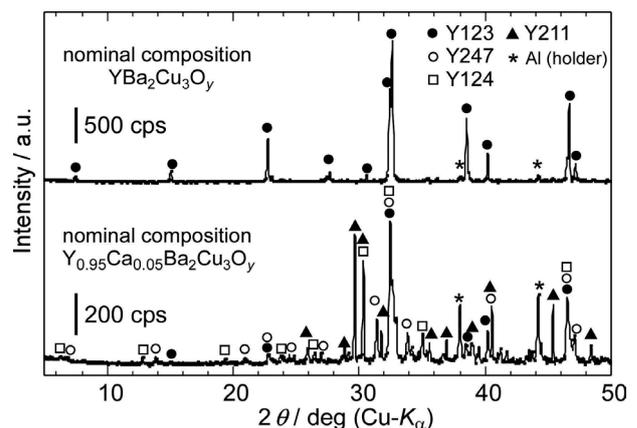


Fig. 2 Powder XRD patterns of Ca-free Y123 and Ca5%-doped Y123 sintered at 990°C under $P_{\text{O}_2} \sim 0.2 \text{ MPa}$.

参考文献

- [1] N. Ichikawa *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 90 (2014) p.144.
- [2] J. Shimoyama *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 92 (2015) p. 39.

人工ピンを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜のマイクロ波表面抵抗の磁場依存性

Magnetic field dependence of surface resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films with addition of artificial pins

高梨 直希, 近藤 雅也, 成田 克, 齊藤 敦, 中島 健介, 大嶋 重利 (山形大)

TAKANASHI Naoki, KONDO Masaya, NARITA Yuzuru, SAITO Atsushi,

NAKAJIMA Kensuke, OHSHIMA Shigetoshi (Yamagata University)

E-mail; ohshima@yz.yamagata-u.ac.jp

1. はじめに

高温超伝導薄膜(YBCO)を NMR 用検出コイル材に応用する場合, 15T 以上の強磁場下で低表面抵抗 (低 R_s) を有することが必須である。我々は, 高磁場下で低 R_s となる超伝導薄膜を開発するには, 高磁場下で高 J_c となる薄膜を得ることに等しいと認識している。その観点により, 超伝導薄膜に人工ピンを導入することが有効であると考え, ①装飾基板上への薄膜形成②酸化物微粒子の導入, ③重イオン (Si) 照射, ④中性子照射を行い, 薄膜中に人工ピンを導入し, 薄膜の磁場中表面抵抗を評価している。今回は③の結果について報告する。

2. 実験手法

(1)Si イオン照射

NMR 用超伝導検出コイルは, 冷却の都合上熱伝導の良いサファイア基板上に形成した薄膜で試作する。我々は Au/YBCO/CeO₂/Sapphire 薄膜を用いている。YBCO 薄膜の厚みは 300nm であり, 保護膜の Au 膜の厚みは 200nm である。Si イオンは, 通常のイオン打ち込み装置を用いて, Au 保護層の上からエネルギー 500keV, 密度 $4.0 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ で照射した。

(2)磁場中表面抵抗測定

イオン照射した YBCO 薄膜の磁場中表面抵抗は, 我々がすでに報告している誘電体共振器法により測定した。測定温度は 10 K ~ 70 K, 印加磁場は 0~5T である。また, 印加磁場方向は薄膜面に平行及び垂直である。

3. 実験結果および検討

Si イオン照射及び未照射の YBCO 薄膜の 20K における表面抵抗の磁場依存性を図 1 に示す。この結果, 未照射の YBCO 薄膜の $R_s(90)$ は印加磁の増加により急激に増加し

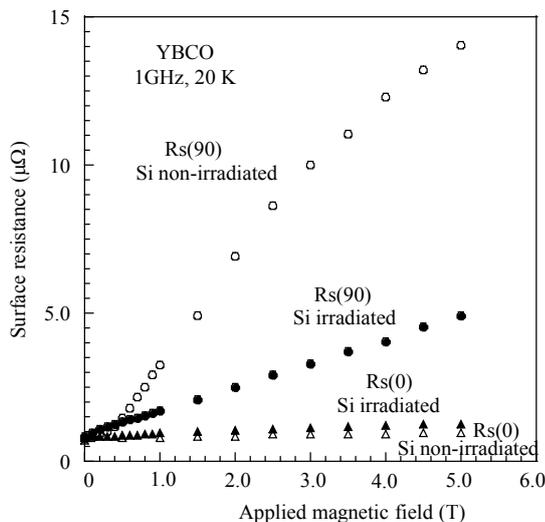


Fig.1. Magnetic field dependence of the surface resistance of the Si-ion irradiated and non-irradiated YBCO thin film measured at 20 K. $R_s(90)$; Applied magnetic field is normal to the film plane. $R_s(0)$; Applied magnetic field is parallel to the thin film plane.

$R_s(0)$ は磁場依存性がほとんど見られないことが分かった。Si イオンを照射すると $R_s(90)$ の磁場依存性は大きく減少するが, $R_s(0)$ の磁場依存性はほとんど同じであることが分かった。

図 2 に 60K で測定した Si イオン照射及び未照射の YBCO 薄膜の R_s の磁場依存性を示す。60K の高温になると $R_s(90)$ の値は 20K の約 5 倍となるが, 磁場依存性はほとんど同じである。Si イオンを照射した YBCO 薄膜の $R_s(0)$ は, 未照射の YBCO 薄膜よりも磁場依存性が大きくなっている。

磁場中の R_s は侵入した磁束量子の動き易さで決まるので, $R_s(90)$ の磁場依存性は次のように解釈できる。未照射の YBCO 薄膜はピンが存在しないので磁束量子は動きやすく, Si イオンを照射した YBCO 薄膜は人工ピンが形成され磁束が動き難くなるので, 図 1, 2 のようになる。薄膜面に平行に磁場を印加した場合は, 磁束量子はブロック層内に閉じ込められ動けない。従って, $R_s(0)$ の磁場依存性は極めて小さくなる。Si イオンを照射するとブロック層の周期が乱れるので磁場依存性が大きくなる。

4. まとめ

YBCO 薄膜に Si イオンを照射すると $R_s(90)$ の磁場依存性が改善されることが分かった。それは, 侵入した磁束量子の動き易さで説明ができる。一方 $R_s(0)$ の磁場依存性は, Si イオンを照射しても改善されることはなく, 逆に磁場依存性が大きくなることが分かった。それは, YBCO のブロック層が強いピンとして働き, そのピン力が十分大きいためと考えられる。Si イオンを照射すると逆にブロック層の周期が乱れ, 磁場依存性が大きくなる。

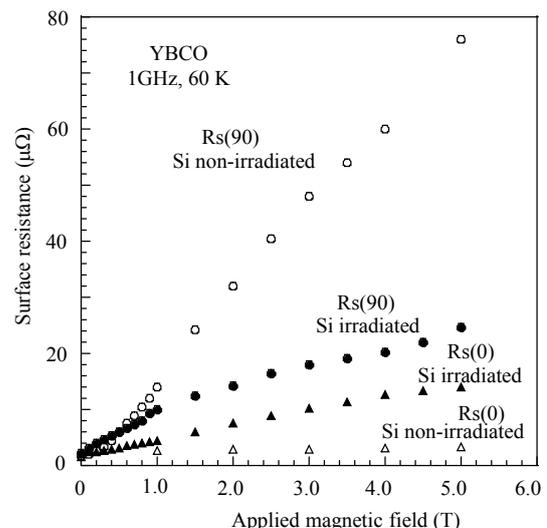


Fig.2. Magnetic field dependence of the surface resistance of the Si-ion irradiated and non-irradiated YBCO thin film measured at 60 K. $R_s(90)$; Applied magnetic field is normal to the film plane. $R_s(0)$; Applied magnetic field is parallel to the thin film plane.

高強度線 Type HT-NX 実用化に向けた開発 Practical development of Type HT-NX wire with high strength

菊地 昌志, 加藤 武志, 小林 慎一, 長部 吾郎, 山崎 浩平, 門谷 琢郎, 中島 隆芳, 鍵山 知宏, 武田 宗一郎, 岡田 朋之, 林 和彦(住友電工); 長村 光造(応用科学研); 北口 仁(NIMS); 下山 淳一(青山学院大)

KIKUCHI Masashi, KATO Takeshi, KOBAYASHI Shinichi, OSABE Goro, YAMAZAKI Kohei, KADOYA Takuro, NAKASHIMA Takayoshi, KAGIYAMA Tomohiro, TAKEDA Soichiro, OKADA Tomoyuki, HAYASHI Kazuhiko (Sumitomo Electric Industries, LTD.); OSAMURA Kozo (RIAS); KITAGUCHI Hitoshi (NIMS); SHIMOYAMA Junichi (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: kikuchi-masashi@sei.co.jp

1. はじめに

当社は、加圧焼成炉を導入した 2004 年以降、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 高温超電導線材の性能向上に向けた取り組みを続けており、超電導ケーブルプロジェクトや船舶用モータなどの試験が国内外で活発に進められている。近年、高強度化に向けて pretension 技術開発や補強テープ材料の検討を進めた結果、強磁場マグネット応用などで必要とされる引張り強度 400 MPa を有する Type HT-NX を製品化することに成功し[1]、NMR 内層マグネット等への適用が検討され始めている。

Type HT-NX の補強材料であるニッケル合金は、他の補強材料と比較すると比抵抗が高い。このため、Type HT-NX をスプライスすると、Type HT-CA と比較しておよそ 20 倍の接続抵抗を示す。ラップ長を長くすることで接続抵抗を下げることはできるが、同時に曲げ特性が低下してしまう[2]。そこで、我々は短いラップ長で接続抵抗を下げることを目的として、新しいスプライス方法を開発している。様々なスプライス条件に対する接続抵抗ならびに機械特性のふるまいについて報告する。

2. 実験方法

Type HT-NX 線材から短尺試料を切り出し、Fig. 1 に示した条件でスプライスを実施した。NX 線材をラップ長 20 mm でそのままスプライスした試料 A に対して、試料 B は、室温で補強材を 20 mm はぎ取り、銀シース露出面どうしが向かう合うように、ラップ長 20 mm でスプライスしたものである。試料 C は、試料 B と同じ方法でニッケル合金を 15 mm はぎ取り、ラップ長 20 mm でスプライスしたものである。スプライス部中央にできる 10 mm の隙間には、厚さ 0.05 mm、長さ 10 mm の銅テープを介在させている。試料 B は接続抵抗の低減効果の検証を、試料 C は接続抵抗低減と同時に機械特性の改善効果の検証を目的とした構造である。

接続抵抗の評価は、直流4端子法によって行った。また、許容引張り強度は、 I_c 維持率が95%を示す引張り応力として定義した。

3. スプライスサンプルの接続抵抗

77 K における接続抵抗は、スプライス試料 A が 696 nΩ であったのに対して、試料 B では 109 nΩ、試料 C では 73 nΩ となり、接続方法の工夫により短いラップ長でも接続抵抗 1/10 程度にまで低減できることがわかった。

4. スプライスサンプルの機械特性

スプライス試料 B と試料 C の 77 K における I_c 維持率の引張り応力依存性を Fig. 2 に示す。許容引張り強度は、スプライス前が 424 MPa であったのに対して、試料 B では 165 MPa、試料 C では 389 MPa となった。ラップ長と同じ 20 mm 分の補強材を除去した試料 B では、pretension による余歪みが開放され、これが機械特性を低下させた要因であると考えられる。機械特性を保つためには、試料 C のように、pretension による

余歪みをスプライス後もなるべく残しておく構造が望ましいと考えられる。

5. まとめ

強磁場マグネット応用に実適用する際に重要となるスプライス技術について、新しい接合構造を検討した。この結果、補強材の一部を除去することで接続抵抗を下げられるが、機械特性を保つためには pretension による余歪みをなるべく残しておくことが重要であることがわかった。

当日は、補強材剥ぎ取り方法の引張り強度への影響のほか、各スプライス方法の両曲げ特性への影響についても報告する。

参考文献

1. M. Kikuchi : Abstracts of CSJ Conference, Vol 91, p.152
2. G. Osabe : Abstracts of CSJ Conference, Vol 92, p.33

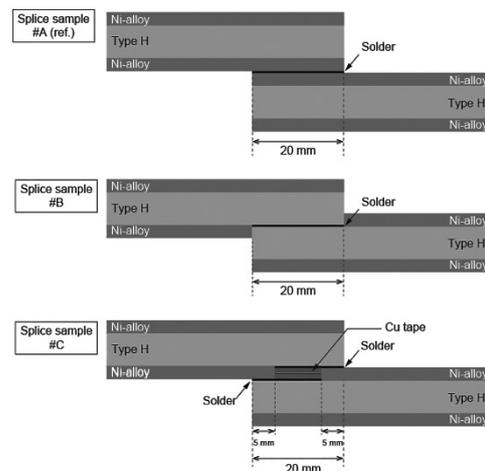


Fig.1 Schematic illustrations of various spliced samples.

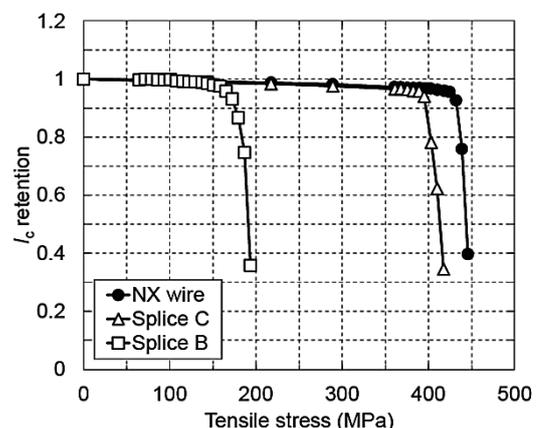


Fig.2 Tensile stress dependence of I_c retention.

Bi2223 高温超伝導線材の電流輸送特性の温度・磁場・磁場印加角度依存性

Temperature, magnetic field and angular dependence of current transport properties in Bi2223 high Tc superconducting wire

呂 琳, 鈴木 匠, 高崎 建, 大村 俊介, 井上 昌睦, 東川 甲平, 木須 隆暢(九大)
 LYU Lin, SUZUKI Takumi, TAKASAKI Ken, OMURA Syunsuke, INOUE Masayoshi, HIGASHIKAWA Kohei,
 KISS Takanobu (Kyushu Univ.)
 E-mail: l.lyu@super.ees.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

Bi-2223 高温超伝導線材は、加圧焼成法による優れた量産性と、特に近年の機械特性の向上によって、高磁場マグネット用線材として再び大きな注目を集めている。マグネットに代表される超伝導機器開発においては、線材の E - J 特性の温度・磁場依存性の把握が必要となる。特に Bi-2223 線材は強い異方性を持ち、磁場印加角度による電流輸送特性の変化が激しいため、磁場印加角度依存性の把握も不可欠である。本研究では、現在商用生産されているDI-BSCCO線材の E - J 特性の温度・磁場・磁場印加角度依存性を測定し、パーコレーションモデルによって定式化を行なうとともに、過去のBi-2223線材との特性比較を行い、加圧焼成法による特性向上因子について検討を行った。

2. 実験

77K、自己磁場において臨界電流 200A 級の DI-BSCCO 線材を用い、臨界電流を四端子法により測定を行なった。試料長は10cm、電圧端子間距離は4cm、電界基準は 10^{-4} V/m である。磁場は線材に対し -10° から 100° の角度で、5Tまで印加した。最大印加電流は300Aである。

3. 実験結果および考察

Fig.1 にテーブ面に垂直な磁場における臨界電流密度 J_c の磁場・温度依存性および 0.5T 磁場における磁場印加角度依存性を示す。実線で示したパーコレーション転移モデル[1]による理論曲線は実験結果をよく再現していることが分かる。直接測定でデータを取得することが困難な低温の平行磁場付近の領域における特性も予測可能である。Fig.2 (a)にパーコレーション転移モデルを用いて作成した等 J_c マップを示す。また、加圧焼成法を用いずに作製された過去のBi-2223線材における等 J_c マップを同図(b)に示した。加圧焼成法による線材の等 J_c 線は高温・高磁場まで広がっていることが確認できる。一方、両者の線材の磁束ガラス-液体転移磁場 B_{GL} はほとんど変化しておらず、また J_c の統計分布の形や、その温度・磁場依存性を表すパラメータもほぼ同程度であることから、量子化磁束のピン止め特性はあまり変化していないと判断できる。したがって、高圧焼成法による J_c の向上は、線材の異相の減少やフィラメントのコア密度の向上に伴う connectivity の大幅な改善が主因である事を支持している。さらに異方性については、転移磁場の比である $B_{GL}^{\parallel}/B_{GL}^{\perp}$ は、高圧焼成法による最近の線材の方が若干低下している事が分かった。これは、電磁気的な異方性を低減する点では有利であるが、フィラメント数が約倍に増大したことにより、圧延加工時のフィラメントの配向度の分布が広がっていることを示唆している。

謝辞 本研究の一部は、JSTの戦略的イノベーション創出推進プログラム(S-イノベ)「次世代鉄道システムを創る超伝導技術イノベーション」の助成を得て行なったものである。

参考文献

1. T. Kiss et al.: Adv. Cryogen. Eng, Vol. 48 (2002), p. 1091-p. 1101

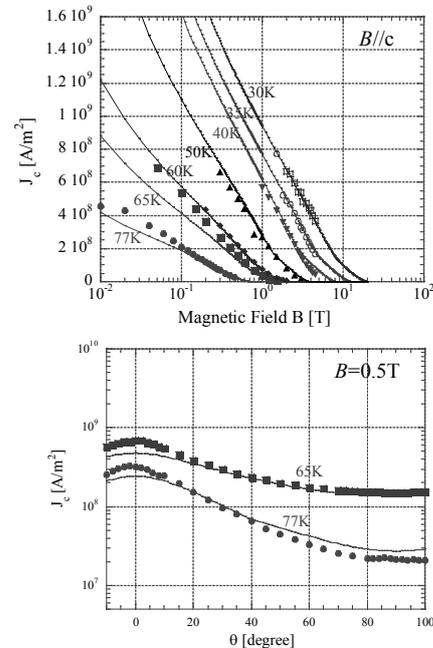


Fig.1 Temperature, magnetic field and angular dependence of critical current density J_c

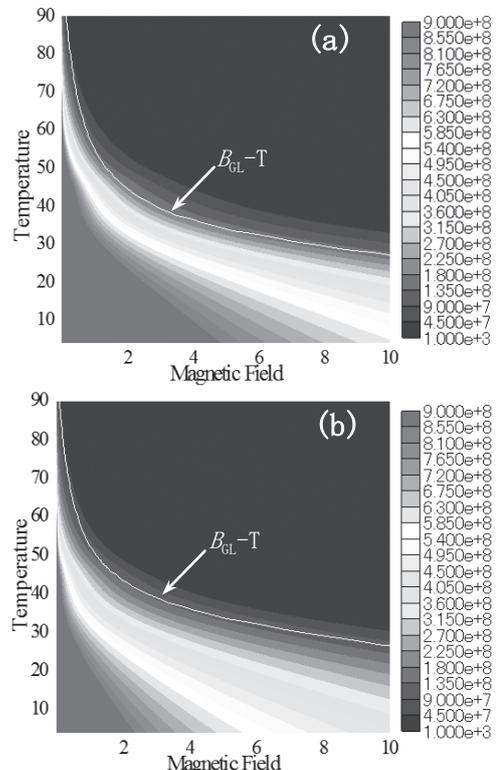


Fig.2 Comparison of Iso- J_c map under perpendicular magnetic field between present DI-BSCCO wire (a) and previous Bi-2223 wire (b). Numbers beside the scale bar shows J_c in A/m^2 . White line shows the B_{GL} - T line.

磁界中磁気顕微法による Bi-2223 多芯線材の磁化緩和特性

Investigation of Magnetic Relaxation Characteristics in Multi-filamentary Bi-2223 Tape Based on In-field Magnetic Microscopy

久島 宏平, モハン シヤム, 東川 甲平, 小野寺 優太, 鈴木 匠, 井上 昌睦, 木須 隆暢(九州大学)
 HISAJIMA Kohei, MOHAN Shyam, HIGASHIKAWA Kohei, ONODERA Yuta,
 SUZUKI Takumi, INOUE Masayoshi, KISS Takanobu(Kyushu Univ.)
 E-mail:k.hisajima@super.ees.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

DI-BSCCO に代表される Bi-2223 線材は、長尺安定製造技術と機械的補強技術が相まって、マグネット応用への可能性が再注目されている。特に、マグネット応用では、磁界の空間均一性や時間安定性の観点からテープ線材の磁化が問題となる。Bi-2223 線材は RE-123 線材と比較して、磁化の減衰が早く、コイル外からのシムが効くといった特長を有している。一方、本線材はマルチフィラメント構造を有しており、線材の磁化の振る舞いが、フィラメントの結合によるものなのか、材料そのものの特性なのか、など不明な点が多く、今後のマグネット応用への定量的な反映にはその磁化緩和特性のメカニズムの解明が重要となる。

そこで本研究では、一般的なマクロな磁気モーメントを取得する手法ではなく、磁気顕微法により空間情報まで取得することで、Bi-2223 多芯線材の磁化緩和特性とその緩和波形から得られる電流輸送特性を評価した。

2. 実験方法

本研究で使用した線材は、加圧焼成法で製作された Bi-2223 長尺線より切り出した線材長 16 mm の試料を用いた。測定に用いた Hall 素子磁気顕微鏡 (SHPM) は、超伝導マグネットにより試料面に対して垂直に外部磁界を印加する機構を有する。試料を磁化した後、外部磁界を一定に保ち、試料中央付近において、テープの幅方向に Hall 素子を走査し、垂直磁界成分 B_z の線幅方向の分布を取得した。また、得られた磁界分布ならびにその緩和特性から、電流密度 J および電界 E を算出し、電流輸送特性を評価した。さらに、四端子法によって、より高い電界領域における電界-電流密度特性の評価を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 に 40 K, 2.5 T の外部磁界中で得られた磁気像の緩和特性を示す。線材全体が単一フィラメント線材として振舞っており、十分緩和した後もフィラメント間の結合は解けておらず、緩和過程において多芯フィラメントは一貫して電磁氣的に結合していることが分かる。

Fig. 2 に緩和特性より導出した J - E 特性を、四端子法の測定結果とともに示す。四端子法と連続性のみられる結果が得られており、外部磁界が高くなるほど低電界領域における曲線の傾きが小さくなり、遮蔽電流が抑えられていることがわかる。これらの結果より、Bi-2223 線材特有の磁化緩和特性は、フィラメント間のデカップリングではなく、線材自体の低電界領域における J - E 特性に支配されていると考えられる。

Fig. 3 に四端子法と SHPM によって得られたそれぞれ 10^{-4} V/m, 5×10^{-9} V/m の電界基準に対する I_c - B 特性を示す。低電界領域では、磁場中の I_c は急激に低下することが分かる。この事は、電源駆動による低い磁束フロー損失を維持した状態で、磁化の減衰は大きい事を意味する。すなわち、電界基準の違いによる I_c - B - T 特性の変化を考慮することで、輸送電流と線材磁化の抑制を両立した最適な動作条件の選択が可能となる。

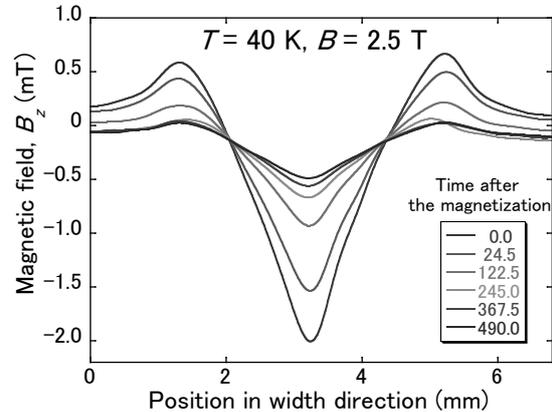


Fig. 1. Relaxation characteristics of trapped field obtained from 1-dimensional scanning Hall probe microscopy (SHPM) under external field of 2.5 T at 40 K. External magnetic field was subtracted for the evaluation of magnetization of the tape.

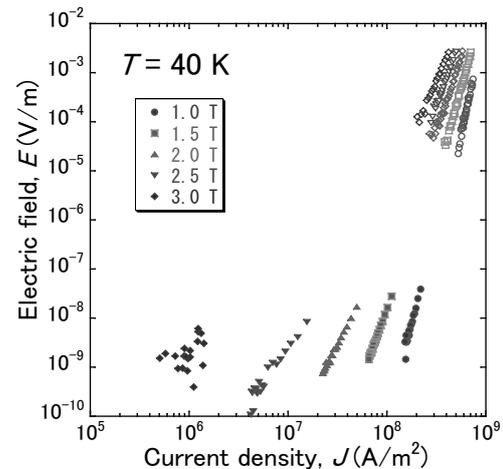


Fig. 2. J - E characteristics at 40 K (upper : transport, lower : SHPM). External fields are 1.0 to 3.0 T with 0.5 T separation from right to left.

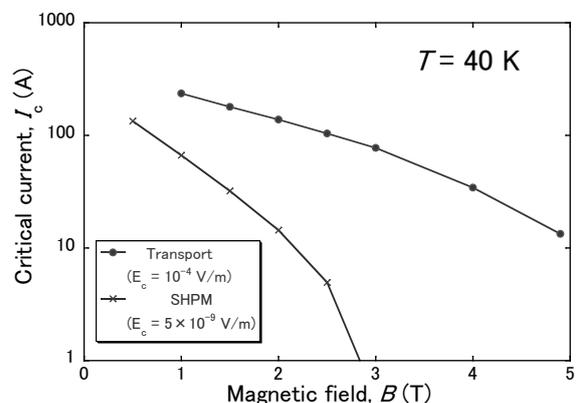


Fig. 3. I_c - B characteristics at 40 K obtained from transport and SHPM with different electric-field criterion of 10^{-4} V/m and 5×10^{-9} V/m, respectively.

低酸素分圧下焼成による Bi2223 厚膜の作製 Synthesis of Bi2223 thick films by sintering under low P_{O_2} atmospheres

武田 泰明, 岸尾 光二 (東大院工); 元木貴則, 下山 淳一 (青学大);
中島 隆芳, 鍵山 知宏, 小林 慎一, 林 和彦 (住友電工)

TAKEDA Yasuaki, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo); MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama gakuin Univ.);
NAKASHIMA Takayoshi, KAGIYAMA Tomohiro, KOBAYASHI Shin-ichi, HAYASHI Kazuhiko (Sumitomo Electric Industries)
E-mail: 0591908153@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

これまでに我々は $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223) 線材および焼結体における臨界電流特性の改善にむけて、 $P_{O_2} < 5$ kPa での焼成や、微細組織の制御、還元雰囲気下でのポストアニールによる金属組成制御などが、線材と焼結体に共通する重要な因子であることを見出してきた。以上の知見の下、今回は臨界電流特性に対する報告が少ない Bi2223 厚膜を対象とし、試料の微細組織や超伝導特性を調べ、材料としてのポテンシャルの評価に着手した結果を報告する。

2. 実験方法

Bi2212 を主相とする前駆体粉末を 800°C , 24 h, $P_{O_2} = 1$ kPa ($1\%\text{O}_2/\text{Ar}$ 気流中)で焼成後粉碎し、Bi2223 と Bi2212 の混相粉末を得た。この粉末を溶媒やバインダーとともに 50 h 以上ボールミル混合しスラリーを得た。これをドクターブレード法を擬した方法により $300 \mu\text{m}^2$ のグリーンテープとし、空气中 500°C , 2 h の脱媒処理を行った。続いて厚膜の緻密化および配向性の向上のため 1 GPa 下で一軸プレスを行い、Ag 箔内に封入して $790\text{--}815^\circ\text{C}$, 1-12 h, $P_{O_2} = 3$ kPa で焼成し Bi2223 厚膜試料を作製した。なお 3 h 以上の焼成においては最後に 3 h で 20°C 下げる徐冷過程を加えた。一部の焼成後試料に対しては $P_{O_2} = 0.5\text{--}1$ kPa での還元ポストアニールを施し、厚膜の酸素量は酸素気流中、 350°C でのアニールによりオーバードープ状態に制御した。試料の微細組織は SEM により観察し、構成相は表面 X 線回折測定により、電気抵抗率の温度依存性を交流四端子法により調べた。超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定によって評価し、このとき磁場は厚膜表面に垂直に印加した。粒間 J_c は残留磁化法により調べた。

3. 結果と考察

試料の表面 XRD パターンより、 800°C 以上の温度では 6 h の焼成により Bi2223 がほぼ単相で得られることがわかった。また焼成後は (00 l) ピーク強度が強くなり、焼成により c 軸配向度が高くなったことが示唆され、これは Ag 箔で包んで焼成した試料よりも、Ag 箔で包んだ後さらに一軸プレスし、厚膜と Ag を密着させた Ag 複合試料で顕著であった。

800°C , 6 h, $P_{O_2} = 3$ kPa で焼成した Ag 複合厚膜試料の表面および破断面の二次電子像を Fig. 1 に示す。表面の二次電子像から、粒径数 μm 程度の平板状結晶が表面に平行に並んだ、 c 軸配向度の高い表面を有していることがわかる。さらに、焼成温度が低い試料では結晶粒径が小さくなることも確認できている。破断面観察からは、 $\sim 50 \mu\text{m}^2$ のほぼ均一な厚さの膜が広い面積にわたって形成できたこと、および内部まで c 軸配向度が高い緻密な組織が得られたことが確認できた。これらより、今回作製した厚膜試料は Ag シース Bi2223 単芯線材と似た組織を有することが明らかになった。

様々な温度で $P_{O_2} = 3$ kPa, 6 h の焼成を行った Ag 複合厚膜

試料の磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。 800°C 焼成試料が最も大きな反磁性を示し、Bi2223 相がほぼ単相で得られる温度範囲では、低い温度での焼成が試料の粒間結合の強化に有効であることが示唆された。この 800°C 焼成試料の 20 K での粒間 J_c は約 7 kA cm^{-2} であった。酸素アニールによるオーバードープが粒間結合の改善に有効であることも確認でき、酸素アニール後には粒間 J_c が約 1 割向上した。

当日は厚膜試料に対する還元ポストアニール効果や、粒間 J_c と通電 J_c の比較を行い、Bi2223 厚膜の材料としての可能性を議論する予定である。

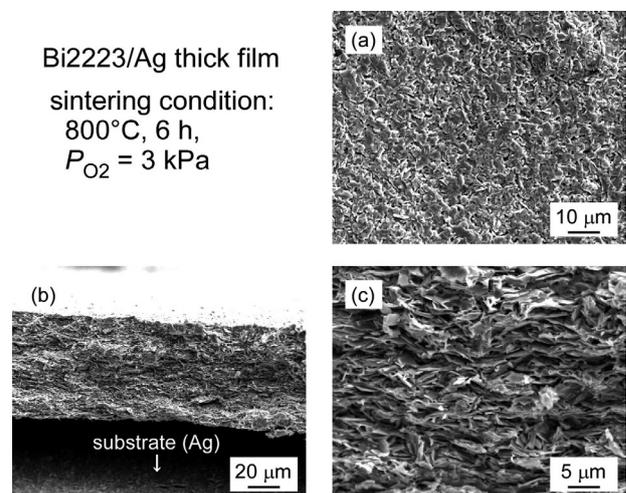


Fig. 1 Secondary electron images of the Bi2223/Ag thick film; (a) surface, (b) fracture surface, (c) inner part of fracture surface.

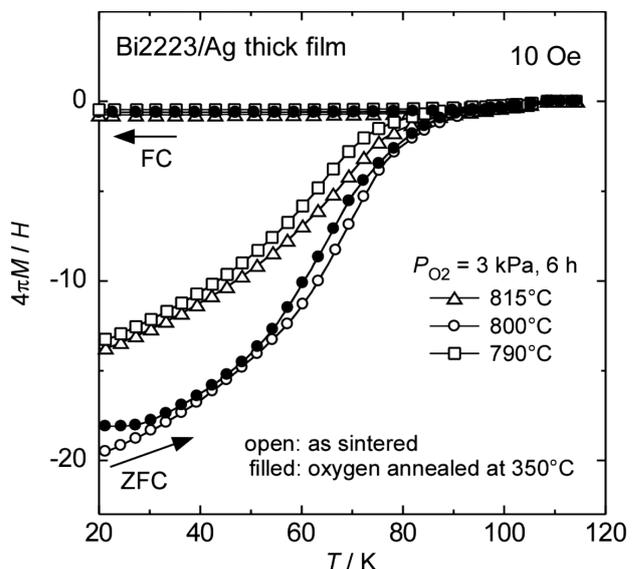


Fig. 2 Temperature dependences of magnetization for Bi2223/Ag thick films.

スパッタ法で作製した(Bi,Pb)-2212/Pb-Ca-Cu-O 積層膜のナノ構造とその熱処理依存性

Nanostructure and its heat treatment process in (Bi,Pb)-2212/Pb-Ca-Cu-O layered films fabricated by a sputtering method

波多 聡, 福田 大輝, 斉藤 光, 中島 英治(九大); 嶋田 雄介(東北大); 松本 明善(NIMS)
 HATA Satoshi, FUKUDA Daiki, SAITO Hikaru, NAKASHIMA Hideharu (Kyushu University);
 SHIMADA Yusuke (Tohoku University); MATSUMOTO Akiyoshi (NIMS)
 E-mail: hata.satoshi.207@m.kyushu-u.ac.jp

1. 緒言

成膜法は、超伝導体の作製プロセスや基礎物性を研究する手段として有効だけでなく、実用を想定した長尺材の作製法としても注目され、RE123系やMgB₂の基礎・応用研究に用いられている。講演者らは、成膜法をBi系2223超伝導体(以下、2223)の作製に用い、良質な2223単相材の作製プロセスの提案を目指している。本研究では、2212相から2223相への相変化を促進する目的で、(Bi,Pb)-2212とPb-Ca-Cu-Oを交互に積層した膜を作製し、その多層膜が熱処理とともに2223主相の膜へと構造変化する過程を観察した。

2. 方法

650°Cに加熱したSrTiO₃(STO)単結晶の(001)基板をセットした真空容器内で、Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_{2.0}Ca_{1.2}Cu_{1.8}O_x(Bi,Pb-2212)ターゲットに20minの、Pb_{1.0}Ca_{1.0}Cu_{1.0}O_y(Pb-Ca-Cu-O)ターゲットに5minの高周波スパッタリングを交互に複数回繰り返し、Bi,Pb-2212/Pb-Ca-Cu-O積層膜を作製した(As-grown膜)。その後、Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.0}O_xの組成を持つ焼結体でAs-grown膜を封じ、840°Cで10hまたは100hの大気中保持を施した後、炉冷した。更に、膜中の酸素量を調整して超伝導特性を向上させるため、酸素雰囲気下で450°C-10hの熱処理を行った。以上の熱処理を施した試料を840°C熱処理条件で区別し、840°C-10h膜または840°C-100h膜と記す。膜の表面組織を走査電子顕微鏡法(SEM)により、断面組織を透過電子顕微鏡法(TEM/STEM)により観察した。

3. 結果と考察

Fig.1にAs-grown(a)、840°C-10h(b)および840°C-100h(c)膜表面のSEM反射電子像を示す。As-grown膜の表面(a)は、低倍では均質に見えるが、挿入した拡大像からわかるように、数百nmの塊状粒が存在している。840°C-10h膜(b)では更に粗大な組織形成が起こり、塊状粒に加えて数十μmから百μmに達する針状粒が観察される。840°C-100h膜(c)の表面組織は更に複雑で、棒状粒をはじめ様々な形態が現れている。

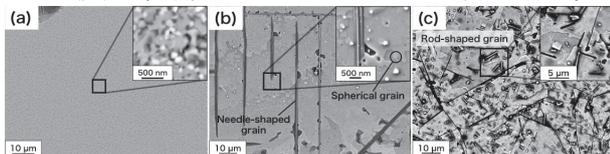


Fig.1 Plan-view SEM back-scattered electron images. As grown (a), 840°C-10 h (b) and 840°C-100 h (c) films.

Fig.2に、As-grown膜断面のSTEM高角度環状暗視野(HAADF)像を示す。STO(001)基板直上に位置する厚み約30nmのBi,Pb-2212ターゲットスパッタ膜は、エピタキシャル成長した2212相であった。2212相に上下を挟まれた厚み5~10nmの暗いPb-Ca-Cu-Oターゲットスパッタ膜は、実際にはPbをほとんど含まず、2212相の結晶構造から(Bi,Pb)レイヤーとSrレイヤーを除き、CaレイヤーとCuレイヤーが繰り返しエピタキシャル成長した膜であることが、高倍率観察と組成分析から示唆された。この積層膜構造を乱している粗大粒やBi,Pb-2212膜内の暗い粒状領域では、CaやCuが2212相よ

りも高濃度であった。こうした粒状領域は、積層膜の界面部分から生じていることがわかる。

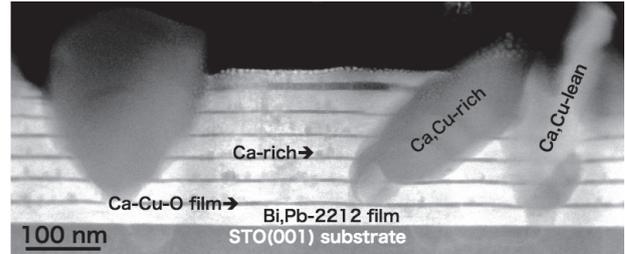


Fig.2 STEM HAADF image of as-grown film.

840°C-10h膜では、As-grown膜の積層構造が残った領域から、積層膜構造が消滅して2223と2212を主相とした超伝導体膜に構造変化した領域まで、場所により膜構造に違いがあった。Fig.3は、構造変化の途中段階と思われる領域の膜構造である。(a)において超伝導相に特徴的な直線状のコントラストが見えない領域は、拡大像(b)や組成分析から、2212や2223の超伝導相からCuレイヤーが欠損してつぶれたような領域であると解釈された。こうしたCuレイヤー欠損構造は、Fig.2に示したようなCuが濃化した粗大粒とともに観察される傾向が認められた。

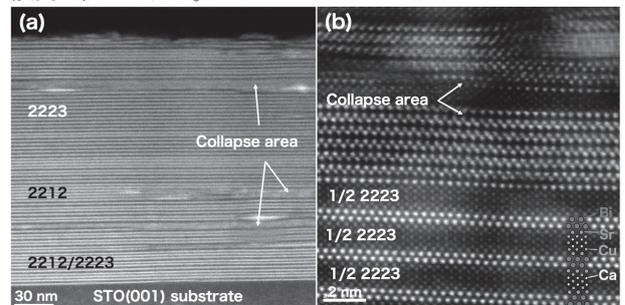


Fig.3 STEM HAADF images of 840°C-10 h film. Low magnification (a) and high magnification (b).

840°C-100h膜では、基板直上から膜表面まで超伝導相のみからなる領域と、逆に非超伝導相のみの領域が混在していた。超伝導相領域における2223相は約5割であった。

以上より、2212相から2223相への反応促進のアイデアとしてBi,Pb-2212とPb-Ca-Cu-Oの多層膜化を試みたが、Cuを取り込む不純物相の核形成サイトを膜内に増やすことになり、熱処理後も超伝導体内でCuレイヤーが欠損し、現状の成膜プロセスでは2223相の割合を高めるには至らなかった。良質なBi2223相が形成されるプロセス提案のため、こうした不純物の形成を抑える方法を示すことが今後の課題である。

4. 謝辞

本研究における電子顕微鏡観察の一部は、九州大学超顕微鏡解析研究センターにおける微細構造解析プラットフォーム ナノマテリアル開発のための超顕微鏡解析教養拠点の支援の下で行いました。

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の合成と線材化Synthesis of superconducting $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ and its approach to making a wire

岩崎 秀, 大塚 貴史, 的場 正憲, 神原 陽一 (慶大)

IWASAKI Suguru, OHTSUKA Takashi, MATOBA Masanori, KAMIHARA Yoichi (Keio Univ.)

E-mail: lavend.s.iwasaki@gmail.com

1. 背景

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の超伝導転移温度 (onset) は、 $\delta = 0$ の仕込み組成で、37.2 K であり、0 K での上部臨界磁束密度 ($\mu_0 H_{c2}$) は 302 T と非常に高い値が見積もられている[1]。また、この物質は超伝導異方性パラメータ (γ) がピスマス系銅酸化物超伝導体に近い値を示す[2]。現在、この物質を用いた線材化の報告はない。そこで本研究では、その高い γ を配向性多結晶の作製に積極的に利用した Powder-in-Tube (PIT) 法による $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の線材化を試みる。一方、Fe のシース材に銀のチューブを挿入した Fe/Ag シースを用いた鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ の線材化では、As が Ag シースを通して Fe シース内に拡散するという報告[3]があり、As の拡散を抑えるようなシース選びも大切となる。

2. 実験方法

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の多結晶試料を石英管を用いた固相反応法により合成した。得られたサンプルを粉末にし、その粉末を、Fe のシース材に Ag のチューブを挿入した Fe/Ag シース内に充填した。粉末充填後のサンプルを溝ロールで圧延加工し、8 つに切り分けた。それらを再度石英管内に真空封入し 900 °C でそれぞれ 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 時間で焼成した。得られた 8 つの短尺線材に対して、走査型顕微鏡 (Hitachi, TM3030Plus Miniscope)、及び、エネルギー分散型 X 線分析装置 (Brunker nano GmbH, Quantax 70) で断面の観察及び組成の分析を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 に走査型顕微鏡で観察した焼成サンプルの断面を示す。Ag シースとコアの界面には不純物層は確認できなかった。また、Fig. 2 に、Fig. 1 の橙色の長方形に囲まれた部分の EDX 線分析の結果を示す。x 軸は Ag シースとコアの界面からの距離である。焼成時間が 16 時間までのサンプルでは、いずれも $x = 0$

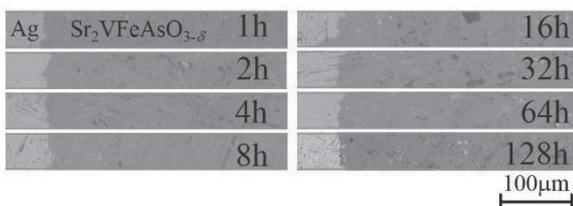


Fig. 1 SEM image for 1 h- to 128h-sintered sample. The left part of the interface is Ag sheath and the right part is $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$.

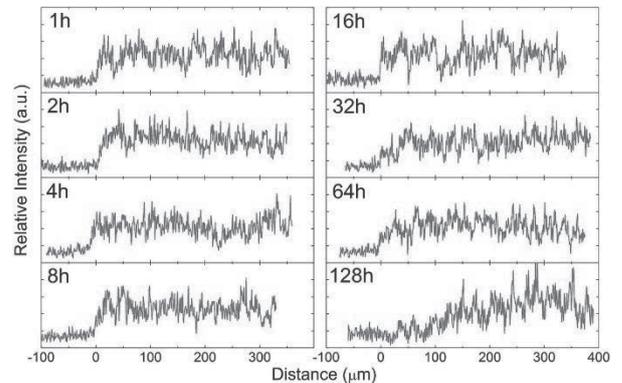


Fig. 2 EDX line scan of As for 1 h- to 128 h-sintered samples. The x-axis is the distance from the interface between Ag sheath and core.

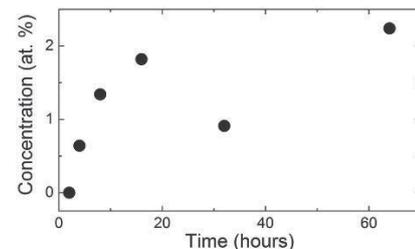


Fig.3 Sintering time dependence of atomic concentration of As in Fe sheath for 2 h- to 64 h-sintered samples.

の境界付近の As 濃度が急激に変化しているが、32 時間以上であると As 濃度の界面付近の変化は緩やかになっている。これは As がコアからシース部へ拡散したことを示唆する。Fig. 3 に Fe シース部の As の EDX 定量分析を行った結果を焼成時間に対してプロットしたものを示す。これより、実際に As が Ag シースを透過して Fe シース内へ拡散したことがわかる。このことより、界面付近の組成が大きく変わり、超伝導特性が劣化していることが予想される。

4. まとめ

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の多結晶を用いた PIT 法により短尺線材を作製し、断面の As の拡散を分析した。As は Ag シースを通して外側の Fe シースまで拡散しており、これによりシース界面付近の組成が大きくずれ、超伝導特性が劣化していることが予想される。

参考文献

- [1] X. Zhu *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 220512 (2009)
- [2] T. Katagiri *et al.*, Physica C **484**, 16 (2013)
- [3] M. Fujioka, Ph. D thesis, Keio Univ. (2012)

Ni を添加した電子ビーム蒸着 MgB₂ 薄膜のアニールによる微細組織の変化Change of microstructures by annealing of electron-beam-deposition MgB₂

一瀬 中 (電中研); 下田 佑太郎, 高畑 仁志, 堀井 滋, 土井 俊哉 (京大); 楠 敏明 (日立)

ICHINOSE Ataru (CRIEPI); SHIMODA Yutaro, TAKAHATA Hitoshi, HORII Shigeru, DOI Toshiya (Kyoto Univ.);

KUSUNOKI Toshiaki (Hitachi Ltd)

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

1. はじめに

MgB₂ は、金属系超電導体で最高の臨界温度 ($T_c=39K$) を有することから、液体水素や冷凍機を利用した 20K 近傍での実用化が期待されている。今までに、電子ビーム(EB)蒸着法で低温(220°C程度)成膜した MgB₂ 薄膜が 4.2K, 10T において 1MA/cm² を超える高い臨界電流密度(J_c)を示すことが分かっており[1], 応用が期待されている温度領域の 20K での磁場中 J_c の向上が期待されている。現在, 20K の磁場中の J_c 向上を図るために、磁束ピンニング点の導入を目的に Ni 導入を試みている。また, Ni 導入後の超高真空中でのアニールによる超電導特性への影響を調べている[2]。本研究では, Ni を添加して EB 蒸着 MgB₂ 薄膜において, 超高真空中でのアニール前後の微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM)で調べた結果を報告する。

2. 実験方法

EB 蒸着法(基板: Si, 基板温度: 280°C)により, Ni を導入した MgB₂ 薄膜を作製した。原料には Mg 鋳造塊と結晶性 B を用いた。Ni の導入方法は, アークプラズマガン(APG)を用いて, APG の周波数を 1/10Hz で, MgB₂ の蒸着と同時に供給した。得られた MgB₂ 薄膜は as-grown 薄膜とし, 同じ薄膜を超高真空中で 550°C, 100 時間アニールした薄膜をアニール薄膜とした。また, Ni と MgB₂ とを交互に成膜した 3 層の MgB₂/Ni 層からなる Ni-layer MgB₂ 薄膜を作製し, 同様に超高真空中で 100 時間アニールを行った。

内部組織の観察は, 超電導特性の測定後に集束イオンビーム装置を用いて Ga イオンで薄片化し, 透過型電子顕微鏡観察試料を作製し, 透過型電子顕微鏡(JEM-2100F)を用いて行った。MgB₂ と Ni を同時蒸着した薄膜においては, 断面の組織観察および元素マッピング測定を行うとともに, 平面の組織観察を実施した。Ni-layer MgB₂ 薄膜においては, 同時蒸着した MgB₂ 薄膜との比較を行うため, アニール後の断面組織を観察した。

3. 実験結果および考察

Ni 同時蒸着した薄膜の as-grown 薄膜とアニール薄膜の走査透過電子顕微鏡像(STEM image)の明視野像(Bright-field image, BFI)を図1(a),(b)に暗視野像(Dark-field image, DFI)を図1(c),(d)にそれぞれ示す。DFI は原子番号に対応したコントラストが得られることから, 元素分析をせずに大凡の元素構成を判断することができる。図1(a),(b)のBFIからは, 超高真空中での 100 時間アニールの前後で大きな変化は見られず, どちらも 20~30nm の柱状の結晶が並んでいることがわかる。また, この柱状結晶は基板表面から少し離れた部分から観察され, 膜表面に近づくにしたがい明瞭に観察される。

一方, 図1(c),(d)の DFI では, 基板近傍での組織に違いが見られ, as-grown 膜では基板近傍にコントラストの異なる層状組織が観察された。DFI で明るく観察される物質は重い物質であること, および, 構成元素が B, Mg, Ni の3種類であることから, コントラストの明るい層は APG により周波数 1/10Hz で蒸着した Ni であると考えられる。周期は膜の成長速度から見積った APG の周期とほぼ一致していることを確認している。基板付近で観察される明るい層は, 基板から離れるにしたがって明瞭には観察されなくなり, その辺りから MgB₂ の柱状結晶が成長しているように見える。超高真空中での 100 時間アニール後の暗視野像では, コントラストの明るい層状構造ではなく, コントラストの暗い点が観察されるようになり, 組織および組成が変化していることが示唆され, アニールにより基板近傍の組織が変化していると考えられる。

参考文献

- [1] Yoshihara, et al.: TEION KOGAKU (J. Cryo. Super. Soc. Jpn.), Vol. 47 (2012) pp.103-108.
[2] Shimoda, et al.: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 92 (2015) p.115.

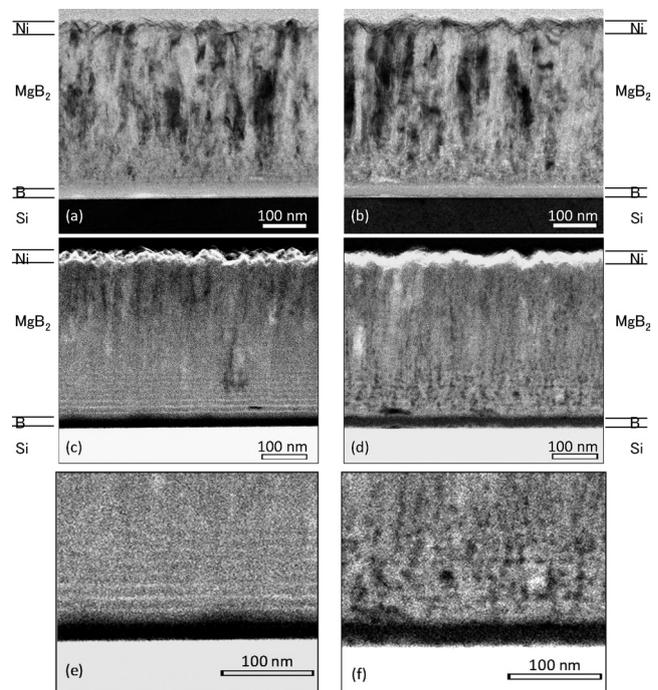


Fig. 1 Cross-sectional STEM images of MgB₂ thin films. (a) and (b) are BFIs of as-grown and annealed MgB₂, and (c) and (d) are DFIs of as-grown and annealed MgB₂, respectively. (e) and (f) are enlarged images of bottom parts of films (c) and (d), respectively.

電子ビーム蒸着 MgB₂ 薄膜の臨界電流特性に与える微細組織とアニールの影響Effects of microstructures and annealing on critical current properties for electron-beam-deposition MgB₂ films

堀井 滋, 下田 佑太郎, 高畑 仁志, 土井 俊哉(京大); 楠 敏明(日立); 一瀬 中(電中研)
 HORII Shigeru, SHIMODA Yutaro, TAKAHATA Hitoshi, DOI Toshiya (Kyoto Univ); KUSUNOKI Toshiaki (Hitachi Ltd);
 ICHINOSE Ataru (CRIEPI)
 E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ は、金属系超伝導体で最高の臨界温度($T_c=39$ K)を有し、低比重、容易な組成制御などの利点もあることから、液体水素や冷凍機を利用した 20 K 近傍での実用化が考えられている。我々は電子ビーム(EB)蒸着法で低温(280°C程度)成膜した MgB₂ 薄膜が 1 MA/cm²を超える高い臨界電流密度(J_c)を 4.2 K, 10 T 下で示すこと[1]を報告した。この薄膜は、高導電性をもち比較的融点の低い Al テープ上で得られたものであり、超高真空中・低温成膜によって *c* 軸配向した柱状組織で MgO 相の少ない結晶粒界を有する。一方で、低温成膜に起因とすると考えられる低い結晶性によってこの膜の T_c はバルク体と比べて著しく低い。結果的に、EB 蒸着 MgB₂ 膜においては、応用が期待される 20 K での磁場中 J_c がまだ十分ではない。本研究では、EB 蒸着 MgB₂ 薄膜の 20 K、磁場中の J_c 向上を目的に、アニールおよび膜厚の違いによる MgB₂ 薄膜の T_c , J_c への影響を微細組織観察と併せて明らかにした。

2. 実験方法

EB 蒸着法(基板: Si, 基板温度: 280°C)により、膜厚(d)を変化させた MgB₂ 薄膜(膜厚: 58, 140, 204 nm)および Ni と MgB₂ とを交互に成膜した 3 層の MgB₂/Ni 層からなる Ni-layer MgB₂ 薄膜を作製した。原料として Mg 鑄造塊と結晶性 B を用い EB 照射による蒸着を行い、Ni 層の形成にはアークプラズマガン(APG)を用いた。これらの試料について、超高真空中($<1 \times 10^{-7}$ Pa)のアニール(温度: 450°C~550°C, 時間: 1 h~50 h)を行った。

得られた試料について X 線回折(XRD)測定法により生成相の同定を行い、化学組成を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析から決定した。これらの MgB₂ 薄膜の組成は Mg:B=1:2.2~2.7 であった。また、 T_c , J_c については四端子法から決定し、微細組織および膜厚の決定については透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。

3. 結果および考察

Table 1に、膜厚の異なるMgB₂膜およびNi-layer試料の T_c を示す。as-grownの試料A~Bの T_c は、それぞれ28.2 K、33.2 K、33.4 Kであり、膜厚とともに T_c は上昇した。また、MgB₂/Ni多層膜(Ni-layer)試料(as-grown)は $T_c=32.5$ Kであり、試料Aと試料Bの間となった。断面TEM観察によれば、Ni-layer試料の一層の厚さは65~80 nmであり、膜厚(層厚)で T_c が決定されるように見える。これらの試料を超高真空中アニールすると、すべての試料において T_c はアニール時間の増加とともに上昇した。但し、アニール後の T_c も膜厚(層厚)と大きく相関し、結晶性に

膜厚依存性が存在することを示唆する。なお、200 nm厚において100 hアニールで $T_c=36.1$ Kまで上昇し、この値はin-situ法で低温(600°C)で作製したPIT線材[2]のそれよりも高い。つまり、低温成膜試料の弱点である低 T_c はアニールプロセスの導入により改善し、PIT線材と同等もしくはそれに近い T_c が得られることがわかった。

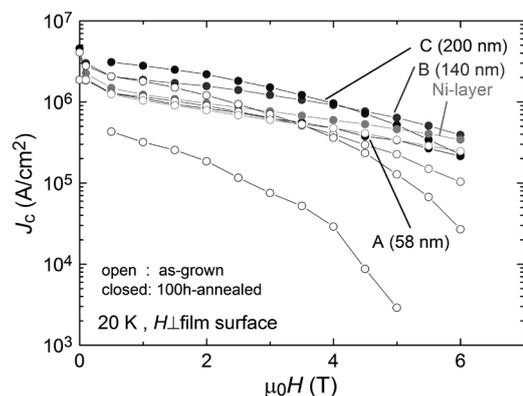
Fig.1に20 Kにおけるas-grown試料と50 hアニール試料の J_c の磁場依存性を示す。第一の特徴は20 Kでの低磁場での J_c は膜厚とともに上昇するが、高磁場での J_c にはこの傾向が見られないことである。低磁場と高磁場での異なる傾向はas-grown試料と50 hアニール試料の両方で見られ、結果的にアニールによる T_c の改善により J_c が向上した。特に、140 nm厚のサンプルBは、20 K、5 Tで $J_c \sim 0.6$ MA/cm²を示した。第二の特徴として、アニール後のNi-layer試料では磁場に対する J_c の減衰が鈍いことが挙げられる。この磁場依存性はサンプルA(60 nm厚)のそれと類似していた。Ni層の導入により、基板近傍の微細組織に近い組織が上層のMgB₂層にも形成されていることを示唆している。

参考文献

- [1] 吉原ら, 低温工学 47 (2012) 103.
 [2] H. Kumakura, JPSJ 81 (2012) 011010.

Table 1 T_c s of the as-grown and annealed MgB₂ films.

sample	d (nm)	T_c (K)		
		as-grown	50h-annealed	100h-annealed
A	58	28.2	32.0	32.4
B	140	33.2	34.5	35.1
C	200	33.4	36.1	36.1
Ni-layer	260	32.5	34.1	—

Fig. 1 J_c - H curves for as-grown and annealed MgB₂ films.

X線マイクロCTによるMgB₂多芯線材の内部構造評価Filaments Structure Analysis for MgB₂ Multi-filament Wires by X-ray Micro-CT

井上 昌睦, 東川 甲平(九大); 葛 雅志, 安藤 憲之介, 水落 空, 高尾 智明(上智大);
 横田 康博, 新富 孝和(KEK); 濱島 高太郎(前川製作所); 木須 隆暢(九大)

INOUE Masayoshi, HIGASHIKAWA Kohei (Kyushu Univ.);

KATSURA Masashi, ANDO Kennosuke, MIZUOCHI Sora, TAKAO Tomoaki (Sophia Univ.);

MAKIDA Yasuhiro, SHINTOMI Takakazu (KEK); HAMAJIMA Takataro (Maekawa); KISS Takanobu (Kyusyu Univ.)

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

1. はじめに

MgB₂ 線材の実用化において、複数の素線を撚線加工した低交流損失・大容量の電流輸送を可能とする集合導体の開発が不可欠である。このとき、加工による素線構造の変形やフィラメントのブリッジング等の素線内の局所構造の把握が重要となるが、現在のところ十分には行われていない。これは、一般的な構造観察手法である SEM や TEM が基本的に 2 次元観察であることに起因している。本研究では、30 芯 MgB₂ 線材内部のフィラメント構造を X 線マイクロ CT を用いて非破壊かつ 3 次元に評価することを試みた。

2. 実験諸元

本研究では、加工方法の異なる 2 種類の 30 芯 MgB₂ 線材の構造観察を行った。両試料とも、外径 0.83 mm の線材 3 本を用いてピッチ 13.5 mm の撚線加工(撚線後の外径は 1.77 mm)を施しているが、一方にはその後、ダイス引き(ダイス径 1.35 mm)による減面加工を行っている。両線材とも撚線をほどいた素線の状態で行った X 線マイクロ CT による内部構造観察を行った。X 線 CT の撮影分解能は、X 線源の焦点径と撮影する CCD カメラの分解能、計測時の回転角によって決まる。本研究で用いた X 線マイクロ CT (X-ray μ -CT Skyscan 1272, Bruker 社製)では、マイクロフォーカス X 線源を用いる等によりマイクロメートルの空間分解能での観察を実現している¹⁾。今回は、3 μ m の空間分解能で構造観察を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、それぞれの線材の断面 X 線 CT 像を示す。左が減面加工無し、右が減面加工有りの線材である。線材中央が銅、外周がモネルに相当し、最も暗色な部位が MgB₂ に、その周囲の明部がバリア材に相当しており、各構成材料の構造を明確に観察できていることが分かる。両者を比較すると、減面加工を施した線材では、バリア材が破れてフィラメントが接続するような構造が生じていることが確認できる(図中の矢印の箇所)。これらの部位は、減面加工による圧縮率が高い部位に相当していることから、減面加工時に生じたことが考えられる。

フィラメントの 3 次元構造を調べるため、2 値化によるフィラメント部位の抽出と 3 次元像の構築を行った。その結果を Fig. 2 (a)および同図(b)に示す。両図とも 3 μ m/voxel の分解能で約 3.5 mm 長を可視化した例である。両者とも撚線構造が確認できているが、減面加工を施した MgB₂ 線材では、加工に伴う伸線化のため、撚りのピッチが長くなっていることが分かる。また、フィラメントの破れの構造について調べたところ、減面加工を施していない MgB₂ 線材では全長に亘ってバリア材を破ってのブリッジングは生じていないことが確認された。一方、減面加工を施した線材では、図中の矢印で示すように断続的なブリッジングが生じていることが確認された。また、ブリッジングを生じるフ

ィラメントのペアも長手方向で断続的に変化している。以上のことから、減面加工の際の応力集中により長手方向に断続的なバリア材の破れが生じていると思われる。当日は、バリア材の破れの構造の詳細やフィラメント面積の長手方向分布等についても報告する。

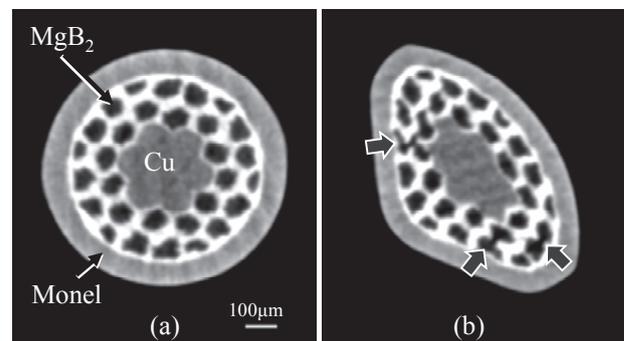


Fig. 1 Cross-sectional X-ray tomography for both 30-filament MgB₂ wires; (a) without area reduction working and (b) subjected to area reduction working at a rate of 16.1 %.

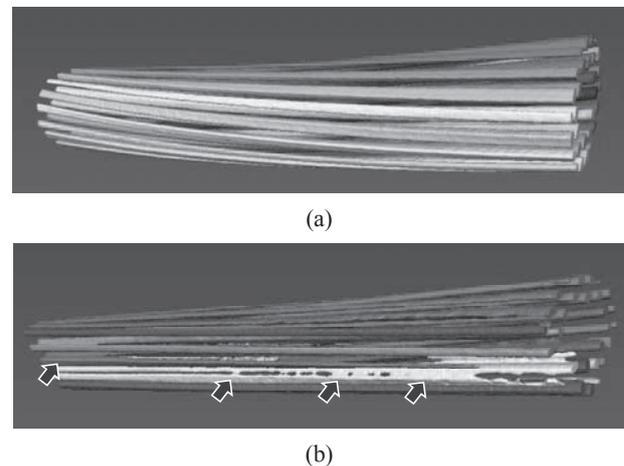


Fig. 2 Three-dimensional X-ray CT image for 30-filament of MgB₂ wire subjected to (a) twisting process only without area reduction working, and (b) with an area reduction working at a rate of 16.1 %.

謝辞

本研究の一部は、JST先端的低炭素化技術開発(ALCA)「未来の水素利用社会を支える低コスト高性能MgB₂線材の開発」の一環として行ったものである。

参考文献

1. M. Inoue, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 91 (2015) p.183