

## 多結晶 RE123 に対する後熱処理および Ca ドープ効果 Effects of post-annealing and Ca-doping for polycrystalline RE123

下山 淳一, 近藤 真吏, 岡村 行泰, 元木 貴則(青学大); 武田 泰明(東大); 堀井 滋(京大)  
SHIMOYAMA Jun-ichi, KONDO Masato, OKAMURA Yukihiko, MOTOKI Takanori (Aoyama Gakuin Univ.);  
TAKEDA Yasuaki (Univ. of Tokyo); HORII Shigeru (Kyoto Univ.)  
E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

### 1. はじめに

銅酸化物超伝導体の短いコヒーレンス長と大きな  $ab$  面方向と  $c$  軸方向の異方性、さらに  $d$  波対称性に由来した  $ab$  面内の異方性による粒界の弱結合の問題を克服したほぼ完全な 2 軸配向組織を有する Coated Conductor では 77 K で MA/cm<sup>2</sup> 台の  $J_c$  が容易に実現する。一方、DI-BSCCO 線材のように 0.01 MA/cm<sup>2</sup> 台(77 K)の  $J_c$  でも実用可能範囲は十分に広い。つまり、実用的な高温超伝導線材の開発には高度な多軸配向組織の形成は必須ではなく、0.01 MA/cm<sup>2</sup> 台(77 K)の  $J_c$  がある程度大きな断面積の超伝導層で実現すれば、新規線材製造手法開拓のきっかけとなる。我々のこれまでの研究より、従来報告されてきた RE123 焼結体の極めて低い粒間部の  $J_c$  は、RE の Ba サイトへの部分置換を抑制する焼結後の還元ポストアニール、クラック発生を抑制する RE211 の微量添加、酸素のオーバードーピング、および RE サイトへの Ca の部分置換によって大きく改善することがわかってきている。Ca 置換はホールドープを伴うことから、 $ab$  面の傾角が大きな粒界の  $J_c$  や  $c$  軸方向の導電性を改善し結果的に多様な接合角の粒界の  $J_c$  や無配向焼結体で観測される不可逆磁場を改善する。なお、焼結による RE123 の密度の向上は必ずしも粒間  $J_c$  の改善につながらず、クラックの発生が無くても経験的に相対密度が 80%を超えると粒間  $J_c$  が低下する。これは単純に粒間の結合面積の増大よりも粒界部の局所的な超伝導特性の劣化が起こっていることを示唆する。今回は Y123 および Ca5%ドープ Y123 焼結体に対する後熱処理による粒界特性の変化を系統的に調べた結果、および成型時のプレス圧を高め、通常より低温で焼結を行った試料の物性を報告する。

### 2. 実験

Y123 および Ca5%ドープ Y123 の粉末は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuO を出発原料とし、大気中での焼成により合成した。ペレット成型後、焼結は大気中で相対密度が 75~80%になる条件で行った。焼結後の試料は最後に、高温微量熱天秤で重量を測りながら酸素気流中で 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 磁束計により評価し、粒間  $J_c$  は残留磁化より拡張 Bean モデルに従って見積った。さらに同じ試料に対して様々な酸素分圧下、500~810°C で 12 h の高温アニールを行い、酸素アニールを行った後に、再度、超伝導特性を調べた。

### 3. 結果と考察

空气中焼成後、酸素アニールを行った Y123、Ca5%ドープ Y123 焼結体の 10 Oe 下での ZFC 磁化率より決定した粒界の  $T_c$  を反映した  $T_c(\text{mid})$  と 20 K における粒間  $J_c$  はそれぞれ 82 K、80 K および 1.2 kAcm<sup>-2</sup>、2.5 kAcm<sup>-2</sup> であった。これらの試料に高温アニールを追加した後の  $T_c(\text{mid})$  は、Y123 ではより還元雰囲気下で高温アニールを行った試料のほうが高くなり最高 86.0 K に達したのに対し、Ca5%ドープ Y123 では還元

雰囲気下でのアニールで 74.6 K にまで低下した。この変化は粒界部の金属組成の変化を示唆しており、特に Ca ドープ Y123 では還元雰囲気下での高温アニールによって粒界部の Ca 濃度が高くなったことが考えられる。20 K における粒間  $J_c$  は Y123 の場合 720~810°C、 $P_{O_2} < 20$  kPa、12 h の高温アニールで約 1.6 倍に、Ca5%ドープ Y123 でも、~800°C、 $P_{O_2} < 20$  kPa、12 h の条件では約 1.6 倍に上昇した。この改善には 123 相中の残留炭素濃度の低下も寄与したと考えられる。

Fig. 1 に空气中で 24 h 焼結し 780~800°C、 $P_{O_2} = 1$  kPa で 12 h 以上の高温アニールの後、酸素アニールを行った Y123 と Ca5%ドープ Y123 焼結体の粒間  $J_c$  の温度依存性を示す。成型時のプレス圧の上昇とともに粒間  $J_c$  が改善する傾向がみられ、RE123 の無配向焼結体として記録的に高い粒間  $J_c$  を示した 2 GPa でプレスした試料では相対密度が 71%と低いものの 800°C 焼成で良好な粒間結合が実現したといえる。このほか、2 GPa でプレス成型し、800°C、 $P_{O_2} = 1$  kPa で 36 h 焼成後酸素アニールした Y123 焼結体は、20 K で 7.4 kAcm<sup>-2</sup>、77.3 K でも 1.1 kAcm<sup>-2</sup> の粒間  $J_c$  を示した。これらの結果は、高压プレス、低温焼成と、焼成を含めて高温熱処理の過程を CO<sub>2</sub> を含まない雰囲気下で行うことが粒間  $J_c$  の向上に有効な指針であることを意味する。さらに、本手法と磁場配向法を組み合わせることで、粒間  $J_c$  の大幅な改善が期待できる。

### 謝辞

本研究の一部は、JST・研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP, ステージ I) の助成を受けて実施したものである。

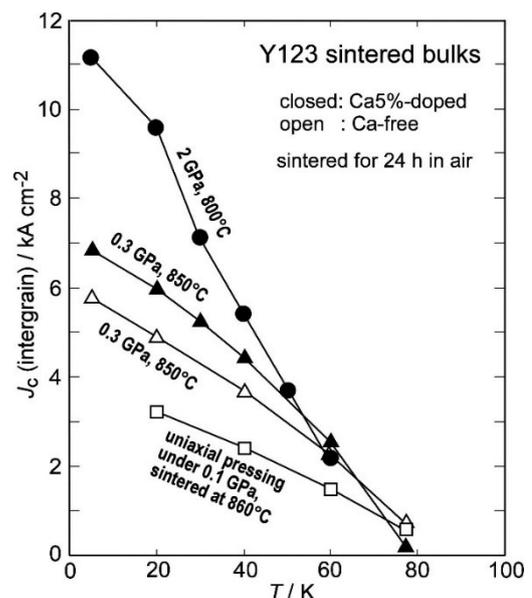


Fig. 1 Temperature dependence of intergrain  $J_c$  of Ca-free and Ca5%-doped Y123 bulks sintered in air, post-annealed at 780~800°C in  $P_{O_2} = 1$  kPa and oxygen annealed down to 250°C.

# MOD法によるREBCO薄膜線材に適する新規酸化物中間層の開発 Development of new oxide buffer layers suitable for REBCO coated conductors by MOD method

元木 貴則(青学大, JST-ALCA); 池田 周平, 榎藤 紳吉(青学大); 中村 新一(TEP);

土井 俊哉(京大, JST-ALCA); 本田 元気, 永石 竜起(住友電工); 下山 淳一(青学大, JST-ALCA);

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

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

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

## 1. はじめに

REBCO 薄膜線材は、金属基体上に  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの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、中間層は一般に  $1000^\circ\text{C}$  程度の高温かつ還元雰囲気下で作製されている。これまで我々は、フッ素フリー-MOD 法を用いて、原料溶液への Cl や Br を添加することで酸化ハロゲン化合物  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$  ( $\text{Ba}2342$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) が生成し、YBCO 相の 2 軸配向を促進するために結晶性の高い薄膜を再現性良く得られることを報告してきた[1,2]。今回は、新規中間層の候補材料としてこの  $\text{Ba}2342$  や Sr-Cu-O 系酸化物といった複数金属からなる層状化合物に着目し、低温・低酸素分圧下や大気中で MOD 法を用いてこれら中間層候補材料の配向膜の作製を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

原料溶液は高純度化学研究所製の金属 MOD 溶液および Cl や Br を含む有機溶液を混合することで目的とする組成比となるように調製した。溶液を  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶基板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す、続いて  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$  下、 $780^\circ\text{C}$  や大気中、 $950^\circ\text{C}$  といった様々な雰囲気、温度で焼成した。これらの薄膜に対して、XRD による相同定、SEM, TEM を用いた微細組織観察を行った。

## 3. 結果と考察

ここでは、MOD 法を用いて大気中焼成における Sr-Cu-O 系の成膜結果について示す。SrCuO<sub>2</sub> には、Fig. 1(a), (b) に示すような梯子型と無限層型が知られており、常圧下では梯子型が生成する。ここで、Sr サイトに Ca を 85% 程度置換すると常圧下でも無限層型が生成することが報告されている[3]。これらの薄膜の成膜例は PLD 法や MBE 法といった真空蒸着法が主流であり、MOD 法を用いた研究はほとんど報告がない。

Fig. 2 に仕込組成を SrCuO<sub>2</sub> および Sr<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.85</sub>CuO<sub>2</sub> として大気中、 $950^\circ\text{C}$ , 1 h 焼成で得られた薄膜の低倍率および高倍率の断面 TEM 像を示す。全体像から、結晶は島状に成長していることがわかった。この島状組織は表面微細組織にも現れている。また、詳細な格子像および電子線回折像から、薄膜は SrTiO<sub>3</sub> 基板からエピタキシャル成長して 2 軸配向していることが示された。さらに、MOD 法を用いても仕込組成によってそれぞれ梯子型と無限層型構造の作り分けが可能であることが明らかとなった。

当日は、Ba2342 酸化ハロゲン化合物薄膜や La ドープ Sr-Ca-Cu-O 系薄膜作製の試みについても報告する予定である。

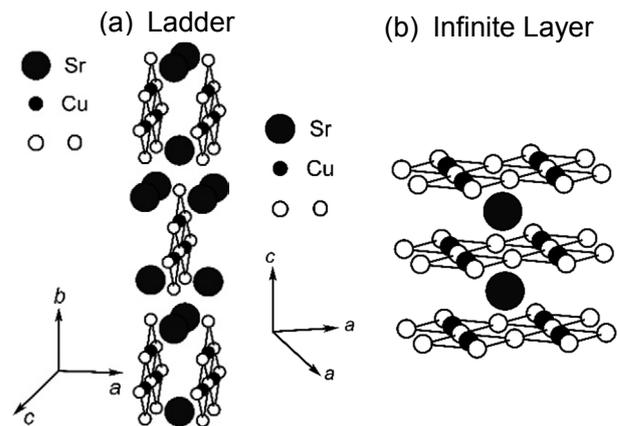


Fig. 1 Crystal structures of SrCuO<sub>2</sub>, (a) ladder type, (b) infinite layer type

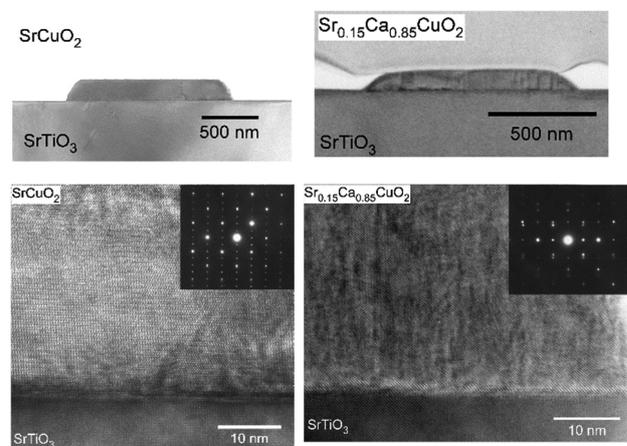


Fig. 2 Cross-sectional TEM images of SrCuO<sub>2</sub> and Sr<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.85</sub>CuO<sub>2</sub> films sintered at  $950^\circ\text{C}$  for 1 hour in air. Selected area electron diffraction patterns indicate both films are epitaxially grown on the SrTiO<sub>3</sub> substrate.

## 参考文献

- [1] T. Motoki *et al.*, *Appl. Phys. Express* **10** (2017) 023102.
- [2] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 044004.
- [3] N. Kobayashi *et al.*, *J. Solid State Chem.* **132** (1997) 274.

(RE)BCO 薄膜中のナノ析出物ピンによる  $c$  軸中心のブロード  $J_c(\theta)$  ピークについての考察  
 Consideration to broad  $J_c(\theta)$  peaks centered at the  $c$ -axis caused by nanoprecipitate pins in (RE)BCO thin films

山崎 裕文(産総研)  
 YAMASAKI Hirofumi (AIST)  
 E-mail: h.yamasaki@aist.go.jp

1. はじめに

筆者らは、これまで、YBCO 薄膜中の比較的大きなナノ析出物が磁界角度依存性  $J_c(\theta)$  のデータで  $H \parallel c$  を中心としたブロードピークをもたらすことを見出し、コアピン止め相互作用の直接和とコヒーレンス長の角度依存性を考慮した簡単な理論モデルで合理的な説明を与えた [1]。各所における最近の結果で、磁束コア径の1-3 倍程度の大きさのナノ析出物を含む (RE)BCO 薄膜で、 $c$  軸中心ブロードピークが観測される他、フラットな  $J_c(\theta)$  が観測される場合もある。それらの出現条件について調べるとともに、その起因を理論的に考察した。

2. 比較的大きなナノ析出物を含む(RE)BCO 薄膜の  $J_c(\theta)$

TEM 観察で高濃度のナノ析出物が観測された5つの (RE)BCO 薄膜 (PLD 法で成膜した薄膜A, C, TFA-MOD 法による薄膜 B, D, E) について、それらの諸元と、ナノ析出物の実体、典型的なサイズ、濃度とその形状を表1に、また、77 K, 1 T における  $J_c(\theta)$  を図1に示す [1-5]。薄膜A, B では  $c$  軸中心のブロードピークが観測されたが、他の薄膜では、( $c$ 軸付近で)フラットな  $J_c(\theta)$  が観測された。

3. 理論的な考察

我々は、 $c$  軸中心のブロード  $J_c(\theta)$  ピークを、要素的ピン力密度  $f_p$  の磁界角度依存性で説明した [1]。直径  $a$  が量子化磁束のコア径  $2\xi$  ( $\xi$ :コヒーレンス長)より大きな球状ピンの場合、常電導コアがナノ粒子を含むと  $(\mu_0/2)H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 \alpha(\theta) a$  だけ系のエネルギーが低下する ( $H_c$ : 熱力学的臨界磁界、 $\alpha(\theta) = (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \gamma^2)^{1/2}$ ,  $\gamma \approx 5$ : (RE)BCO の異方性)。このエネルギーを、ローレンツ力で磁束がピンから外れるときの特性距離  $r_c$  で除することによって  $f_p$  が得られる。球の場合は  $r_c = a/2$  であって、 $f_p = (\mu_0/2)H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 \alpha(\theta) a / (a/2) = \mu_0 H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 \alpha(\theta)$  (1) となる。ナノ析出物のような強いピンの場合、 $f_p$  の直接和モデルが成立して  $J_c \propto f_p$  となるため、(1) 式の  $\alpha(\theta)$  が  $c$  軸中心ブロードピークをもたらす (図1)。

薄膜Cのような  $c$  軸に平行な円柱ピン (直径  $> 2\xi_{ab}$ 、高さ  $a$ ) の場合、 $H \parallel c$  では  $r_c = 2\xi_{ab}$  で  $f_p = (\mu_0/2)H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 a / 2\xi_{ab} = (\mu_0/4)H_c^2 \pi \xi_{ab} a$  (2) となる。 $H \parallel c$  から傾いた時、磁束線が直線なら  $r_c$  が  $a$  のオーダーで、 $f_p \approx (\mu_0/2)H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 \alpha(\theta) a / a = (\mu_0/2)H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 \alpha(\theta) \propto \alpha(\theta)$  となる。しかし、理論的に示されている磁束線の曲がり (図2、[6]) が生じるため  $H \parallel c$  からある程度の角度まで (2) 式が成立し、それが、 $H \parallel c$  の周りのフラットな  $J_c(\theta)$  をもたらしている。図2に示す磁束線の曲がりにはナノ粒子の濃度が高いほど生じやすいため、薄膜D, E については、ナノ粒子の濃度が非常に高いことがフラットな  $J_c(\theta)$  の原因と推測される。これまで、球状のナノ粒子の濃度があまり高くないときに、 $c$  軸中心ブロードピークが観測されている。

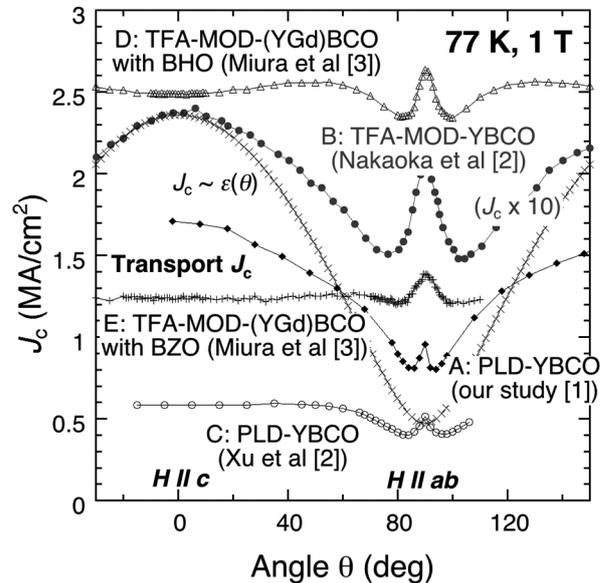


Fig. 1 Magnetic-field angle dependence of  $J_c(\theta)$  in various (RE)BCO thin films containing high density of nanoprecipitates.

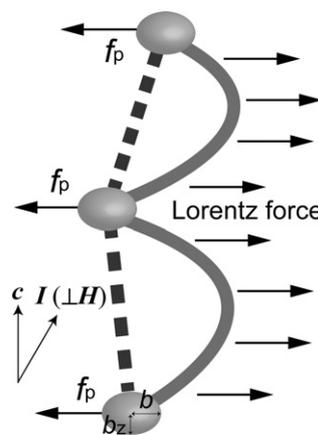


Fig. 2

Flux line trapped by strong pinning nanoparticles, which is bent by a Lorentz force.

参考文献

1. H. Yamasaki, K. Ohki, H. Yamada, Y. Nakagawa and Y. Mawatari: Supercond. Sci. Tech., Vol. 21 (2008) p. 125011
2. K. Nakaoka et al.: Physica C, Vol. 463-465 (2007) p. 519
3. A. Xu et al: Appl. Phys. Lett., Vol. 106 (2015) 052603.
4. M. Miura et al: NPG Asia Materials, Vol. 9 (2017) p. e447
5. H. Yamasaki, H. Yamada: Physica C, Vol. 542 (2017) p. 46
6. A. E. Koshelev & A. B. Kolton: Phys. Rev. B, Vol. 84 (2011) 104528

表1 比較的大きなナノ析出物を含む (RE)BCO 薄膜の諸元と析出物の実体・サイズ・形状等

	成膜法	膜厚 (nm)	$T_c$ (K)	析出物の実体	サイズ (nm)	濃度 ( $10^{21} \text{ m}^{-3}$ )	形状など	文献
A	PLD	250	90.9	—	7.1-10.1	$>5.3$	球 (を仮定)	1, 5
B	MOD	1,400	—	CuO, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	10-30	( $\sim 0.38$ )	球状	2
C	PLD	200	$\sim 90$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	5-10 (幅)	( $>17$ )	円柱 (高さ $\sim 3$ nm)	3
D	MOD	600	90.5	$\text{BaHfO}_3$	$7 \pm 3$	80	扁平楕円体?	4
E	MOD	600	90.5	$\text{BaZrO}_3$	$25 \pm 5$	30	扁平楕円体?	4

# リニア駆動型回転変調磁場を用いた REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 粉末の三次元結晶配向 Three-dimensional crystal orientation in RE123 powders by a linear-driven modulated rotating magnetic field

堀井 滋、有本樹、柏木勇人、野津乃祐、土井俊哉(京大)

HORII Shigeru, ARIMOTO Itsuki, KASHIWAGI Hayato, NOTSU Daisuke, DOI Toshiya (Kyoto Univ.)

E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

希土類(RE)系高温超伝導体は液体窒素温度を超える臨界温度( $T_c \sim 90$  K)と磁場下で優れた臨界電流特性を有し、液体窒素で冷却する超伝導送電線や強磁場発生装置への応用が期待されている。しかし、実用化には層状構造および粒間弱結合の問題から二軸結晶配向が求められる。現在、高温超伝導線材における3次元的な結晶配向を実現するために、高配向性基材を用いたエピタキシャル薄膜成長技術が用いられている。

一方で、回転変調磁場を用いた磁場配向も、室温で適用可能なエピタキシー技術を使わない比較的新しい三軸結晶配向法[1,2]である。これまでに、我々は、双晶を有し結晶レベルで $ab$ 面内方向の磁気異方性が低下・消失の可能性がある実用超伝導物質 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE123)において、間欠回転磁場中で RE123 相は二軸結晶配向する[4]ことを明らかにしてきた。また、RE 種によっても二軸配向に必要な磁場強度が異なり、RE=Dy,Er のとき永久磁石レベルの磁場である1テスラの間欠回転磁場でも二軸配向する[4]こともわかった。

この回転変調磁場を RE 系高温超伝導線材の作製技術として展開するには、連続プロセスに組み込めるようにする必要がある。すなわち、直線的に移動する長尺材料に回転変調磁場もしくは回転磁場を効果的に印加できる磁場印加法の開発が重要となる。

本研究では、配列を工夫した永久磁石からなる配列磁石とこれを直線往復運動させるリニア駆動型回転変調磁場発生装置を新たに開発し、1テスラ程度で配向可能な高い磁気異方性を有する Dy123 粉末を用いて磁場配向を試みた。

## 2. 実験方法

通常の固相反応法を用いて、DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Dy123)を合成した。なお、大気中、960°Cでの本焼成プロセスは圧粉成型したのちに行い、本焼成後は十分に酸素アニールを行った。酸素アニール後、メノウ乳鉢で粉砕したものを磁場配向用の粉末とした。これらの粉末を用いて、粉末:エポキシ樹脂=1:10の重量比で混合し、リニア駆動型回転変調磁場発生装置内で、室温にて配向させた。また、エタノールおよびポリビニルピチラールを分散媒および粘性増強剤とした Dy123 スラリーを用いて配向厚膜の作製も試みた。得られた粉末配向体や配向厚膜の極点図[(103), (005)]から配向状態を明らかにした。

## 3. 結果および考察

Figs. 1(a)および 1(b)に、配列磁石断面の概念図およびクランク方式のリニア駆動装置の模式図をそれぞれ示す。なお、Fig. 1(a)の磁力線分布は有限要素法(FEMM)による計算結果で得たものであり、この配列磁石は、上下に対向した磁石群が生み出す磁力線に2つの領域が存在するように設計してある。一方は上下方向に磁力線が均質に存在する領域であり、他方は磁力線の向きが横方向の移動に対して反転していく領域である。この配列磁石を、Fig.1(b)のリニア駆動装置で直線往復運動させることで、Fig.1(a)内の固定された点 A の位置において、①上下方向

の磁力線が変化しない時間および②時間変化とともに磁力線の向きが反転していく時間が存在することになる。すなわち、前者は静磁場が、後者は回転磁場が点 A に印加され、配列磁石を Fig.1(a)中の⇄で示した領域を一往復(往復直線運動)させることで、実質的に2回転分の間欠回転磁場を発生できると考えられる。

当日は、実際に導入した配列磁石の詳細について述べるとともに、最も高い磁気異方性をもつ RE123 物質の一つである Dy123 粉末での配向効果について、従来の超伝導磁石内で試料の回転制御により発生させた間欠回転磁場下での配向挙動と比較しながら報告する予定である。

## 謝辞

本研究の一部は、JST・研究成果最適展開プログラム(A-STEP, ステージ I)および科学研究費助成事業(17H03235)の助成を受けて実施したものである。

## 参考文献

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

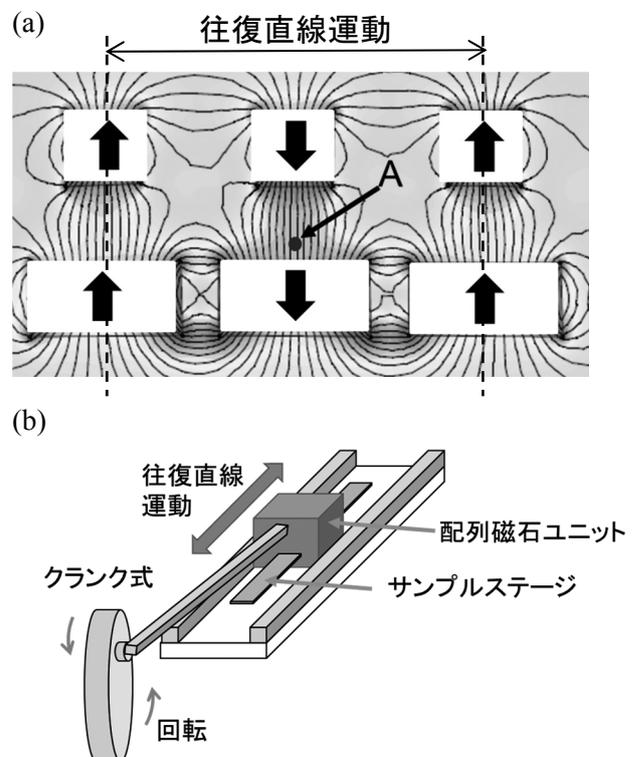


Fig.1 Schematics of (a) arranged permanent magnets and (b) linear-movement system using a crank.

# フッ素フリーMOD法 Y123 配向膜に対する後熱処理効果

## Effects of post heat-treatment 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 薄膜の作製方法の中でもフッ素フリー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ため本質的に工業化に適した手法である[1]が、良質な 2 軸配向膜が生成す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、再現性よく良質な Y123 薄膜が作製できることを示してきた[2]。また、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  $I_c$  改善に有効であることも報告してきた[3]。

以上の背景のもと、本研究では 2 回焼成法により作製した Y123 薄膜の微細組織観察を行い、薄膜表面の不純物の生成が抑制されているだけでなく、有効なピン止め中心となり得る積層欠陥が生成することを見出した。さらに、焼成膜に対して適切な雰囲気下での後熱処理によって、積層欠陥の割合やサイズ、密度が制御できることがわかってきた。

### 2. 実験方法

有機金属塩溶液である(Y, Ba, Cu)プロピオン酸塩溶液にハロゲンである Cl あるいは Br を HCl や HBr 水溶液を用いて添加した溶液を SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板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。この塗布と仮焼を複数回繰り返し、膜厚を制御した。以後、繰り返し回数が  $n$  回のを  $n$  層薄膜と記す。本焼成は 780°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。また、一部の試料に対しては様々な条件下で後熱処理を行った。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、試料振動式磁力計 (VSM) を用いた磁化測定による超伝導特性の評価を行った。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に 2 回焼成法で作製した 6 層 Br 添加 Y123 薄膜(膜厚~800 nm)の断面 TEM 像を示す。基板に近い 3 層に相当する部分に多数の積層欠陥が確認された。2 回焼成法で作製した薄膜は、同じ膜厚を持つ 1 回焼成法薄膜より高い  $I_c$  を示す理由の一つとして、この積層欠陥等が有効なピン止め中心として作用していることが考えられる。

このような積層欠陥が生成する機構を明らかにするため、成膜後の 3 層薄膜(膜厚~500 nm)に対して分圧を制御した水蒸気を含む雰囲気下で後熱処理(100 – 500°C)を行った。後熱処理後の薄膜の表面 XRD パターンを Fig.2 に示す。250°C より高温で後熱処理した薄膜では 00 $l$  ピークが低角側にブロードになっており、Y247 や Y124 の積層欠陥導入が示唆された。

300°C で後熱処理した薄膜においては、Fig. 3 に示した断面 TEM 像より、基板近傍において特に高密度の積層欠陥の

存在が確認できた。また、膜中央部には塊状の欠陥集合領域が高密度で生成していることがわかった。講演では、このような後熱処理過程の追加による Y123 薄膜の微細組織と臨界電流特性の変化を合わせて議論する。

### 参考文献

- [1] Y. Ishiwata *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7500804.
- [2] T. Motoki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 095017.
- [3] S. Ikeda *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference* **94** (2017) 19.

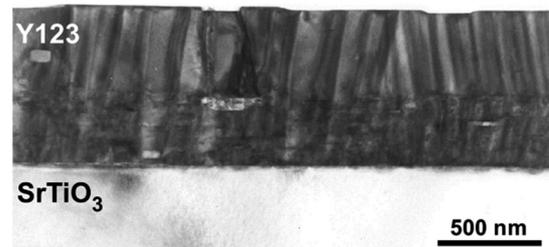


Fig. 1 Cross-sectional TEM image of Y123 film (~800 nm<sup>2</sup>) prepared by double-sintering method.

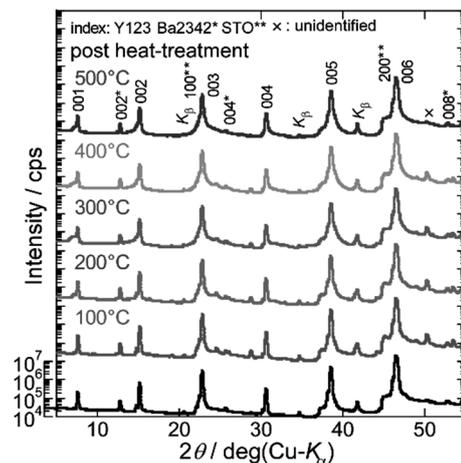


Fig. 2 Surface XRD patterns of Y123 films post-annealed at various temperatures.

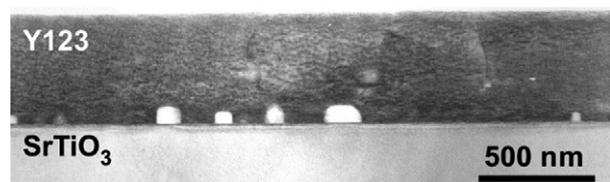


Fig. 3 Cross-sectional TEM image of Y123 film (~500 nm<sup>2</sup>) prepared by the post heat-treatment of 300°C.

# 金属基板上におけるフッ素フリーMOD法 Y123 薄膜への 複数回焼成法による厚膜化効果

## Effects of film thickening by multiple sintering method in Y123 thin films on metal substrates by fluorine-free MOD

池田 周平, 権藤 伸吉, 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  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$  ( $\text{Ba}2342$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 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あり  $J_c$  改善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 基板上的  $\text{Ba}2342$  を含む Y123 薄膜の作製において、 $J_c$  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, Br 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、 $710\text{--}820^\circ\text{C}$ , 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  $J_c$  の評価を行った。

### 3. 結果と考察

1回目の本焼成は  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$ ,  $780^\circ\text{C}$ , 1 h の条件で行い、得られた薄膜の  $J_c(77 \text{ K}, \sim 0 \text{ T})$  は約  $75 \text{ A cm}^{-1}$  であった。この薄膜の上に再度溶液の塗布・仮焼を繰り返し、2回目の本焼成の酸素分圧・焼成温度・焼成時間を変化させて6層薄膜(膜厚 $\sim 1.0 \mu\text{m}$ )を作製した。Fig. 2に様々な条件で2回目の本焼成を行った薄膜の  $J_c$  をまとめた。1分の焼成や  $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ Pa}$  下、 $720^\circ\text{C}$  という低温焼成でも  $J_c$  が  $120 \text{ A cm}^{-1}$  を超える薄膜が得られた。さらに2回焼成法で作製した6層薄膜(膜厚 $\sim 1.0 \mu\text{m}$ )に対して再び溶液の塗布・仮焼を行い3回目の焼成を行うことで9層薄膜(膜厚 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ )を作製した。この薄膜の断面TEM像をFig.3に示す。膜厚を  $1.5 \mu\text{m}$  まで厚くしても表面が平坦で  $\text{Ba}2342$  が分散した配向膜が成長することがわかった。この薄膜の  $J_c(77 \text{ K}, \sim 0 \text{ T})$  は $\sim 150 \text{ A cm}^{-1}$  と大きく改善した。

また、Br 添加薄膜を様々な温度・時間・酸素分圧で本焼成

したところ、Cl 添加薄膜では配向膜が得られない  $P_{\text{O}_2} \sim 100$ ,  $500 \text{ Pa}$  といった高酸素分圧下焼成でも最大  $J_c \sim 75 \text{ A cm}^{-1}$  を示す配向膜(膜厚 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ )が得られており、成膜条件が高酸素分圧側に広がるのがわかった。当日はBr 添加 Y123 薄膜の焼成条件と臨界電流特性の関係についても議論する。

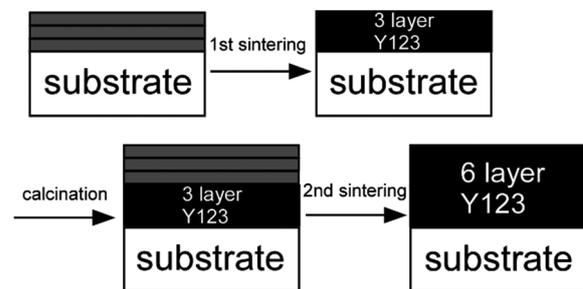


Fig. 1 Schematic illustration of the double-sintering method.

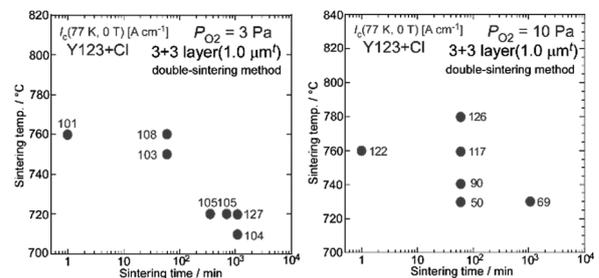


Fig. 2  $J_c(77 \text{ K}, \sim 0 \text{ T})$  distribution of Y123 films ( $\sim 1.0 \mu\text{m}$ ) prepared by the double-sintering method under various 2nd sintering conditions.



Fig. 3 Cross-sectional TEM image of Y123 film ( $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ) prepared by the triple-sintering method.

### 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* **95** (2017) 36.

# REBCO 高温超伝導薄膜における非対称臨界電流特性

## Asymmetric Critical Current Properties in REBCO Films

土屋雄司, 鈴木啓介, 一野祐亮, 吉田隆 (名大)

TSUCHIYA Yuji, SUZUKI Keisuke, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)

E-mail: tsuchiya@nuee.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

低温で動作する新しい電気整流素子として、非対称な臨界電流  $I_c$  特性をもつ超伝導ダイオードが提案されている[1]。超伝導ダイオードは、半導体ダイオードの電流-電圧特性を逆転させた動作を示し、電流の流れる向きによって異なる  $I_c$  を持つ。この  $I_c$  の非対称性による整流効果を用いて、応用として、AC-DC 変換、限流器、超伝導エレクトロニクス、永久電流モードの電源などが提案されている[2]。

非対称  $I_c$  は、磁束量子の非対称な運動によって実現され、複数の手法が報告されている。例えば、薄膜-基板界面制御[2]、微細加工による非対称磁束ピンニングの導入[3]、交流磁場による時間反転非対称性[4]、電気二重層トランジスタ構造による空間反転非対称性[5]が挙げられる。これまで、高温超伝導体を用いた非対称  $I_c$  特性の報告は少なく、高温低磁場動作、整流特性の向上、電流容量の向上が課題である。

本研究では、高温低磁場で動作する高温超伝導ダイオードの開発を目指して、高温超伝導  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (SmBCO) 薄膜における  $\text{BaHfO}_3$  (BHO) ナノロッドの導入および薄膜-基板界面制御による  $I_c$  の非対称性の実現について検討した。

### 2. 実験方法

パルスレーザ蒸着法を用いて、無添加および3.0vol.%のBHOを添加したSmBCO薄膜を作製した。基板は、IBAD基板および  $\text{LaAlO}_3$ (100)単結晶(LAO)を用いた。膜厚は、150-1200 nm で変化させ、BHOの添加には混合ターゲット法を用いた。薄膜を 100  $\mu\text{m}$  幅、長さ 1 mm のブリッジに加工し、Quantum Design 社 PPMS を用いて、0-9 T の磁場、77 K、様々な磁場印加方向における電流-電圧特性を直流 4 端子法により測定した。 $I_c$  の非対称性  $\alpha$  を以下の式で定義した。

$$\alpha = \frac{\Delta I_c}{\langle I_c \rangle} = 2 \frac{|I_c^+ - I_c^-|}{I_c^+ + I_c^-}$$

ここで、 $\langle \rangle$  は平均、 $\pm$  は電流の向きを示している。

### 3. 実験結果および考察

図 1(a)に、IBAD 基板上に膜厚 150 nm で成膜した BHO 添加 SmBCO 薄膜における、77 K で 0.1 T 面内磁場中での電流-電圧特性を示す。このとき、 $I_c$  非対称性の最大  $\alpha = 41\%$  が得られ、磁束量子が超伝導薄膜-基板界面から侵入する方向(負)の  $I_c$  が、逆方向(正)の  $I_c$  より低かった。他試料においても、 $\alpha$  は 0.1 T 近傍で最大を示した。

図 2(b)に、同試料において磁場を面垂直に印加したときの電流-電圧特性を示す。面垂直の磁場中では、対称の  $I_c$  が得られ、他試料に対しても、 $I_c$  非対称性は面内磁場中のみで得られた。

無添加試料は、 $\alpha = 0-15\%$ であったのに対し、BHO 添加試料は、 $\alpha = 10-41\%$ を示した。 $I_c$  の磁場印加角度依存性から、 $c$  軸方向に磁場を印加した際に  $I_c$  が極大値を示し、 $c$  軸相関した BHO ナノロッドの導入が示唆された。よって、非対称性の増強には、BHO ナノロッドの導入が有効であることが明らかになった。

IBAD, LAO 基板によらず、 $\alpha$  の最大値は 40%程度であった。最大の  $\alpha$  を示す際には、磁束量子が超伝導薄膜-基板界面から侵入する方向の  $I_c$  が必ず低かったため、さらなる薄膜-基板界面制御が必要であると考えられる。

本研究から、液体窒素冷却および永久磁石による磁場印加で動作可能な超伝導ダイオードの実現が示された。また、その特性向上には、BHO ナノロッドの導入および超伝導薄膜-基板界面制御が重要であることが明らかになった。本講演では、非対称臨界電流特性を用いた応用や、整流特性の向上、電流容量の向上について議論する予定である。

### 謝辞

本研究は、科研費(23226014, 15K14301, 15K14302, 15H04252, 16K20898, 16H04512)、JST-ALCA の助成を受けて実施した。産総研 和泉輝郎氏から IBAD 基板の提供を受けた。

### 参考文献

- [1] X. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 9244 (1994).
- [2] S. A. Harrington *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 022518 (2009).
- [3] C.C. de Souza Silva *et al.*, Nature **440**, 651 (2006).
- [4] D. Cole *et al.*, Nat. Mater. **5**, 305 (2006).
- [5] R. Wakatsuki *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1602390 (2017).

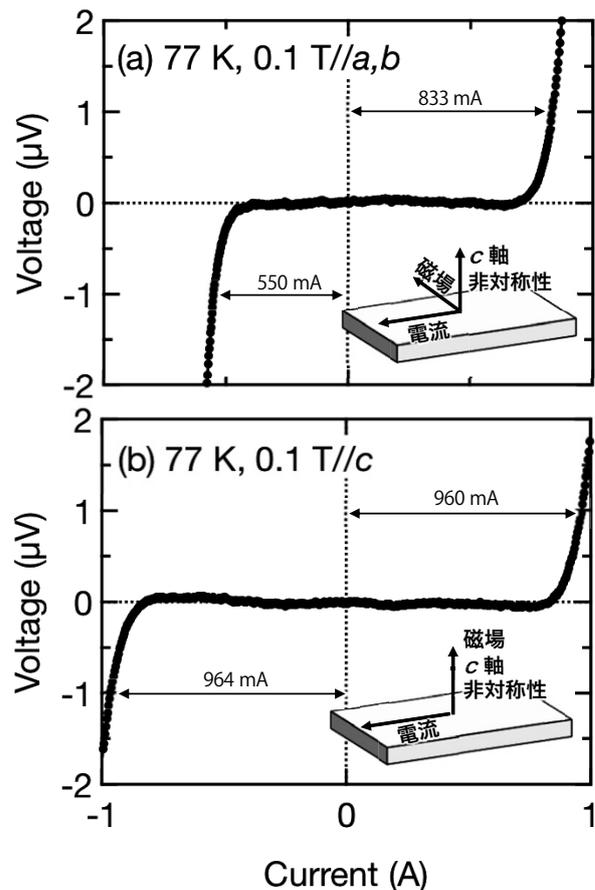


Fig. 1 Current-voltage characteristics in  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  films with  $\text{BaHfO}_3$  nanorods grown on IBAD-MgO substrates at 77 K in (a) in-plane and (b) out-of-plane magnetic field of 0.1 T.

## Bi2223 線材に対する加圧低酸素分圧 1 次焼成効果

Effects of 1st sintering under high gas pressure with low oxygen partial pressure on Bi2223 tapes

小池 遼, 田中 智之, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 武田 泰明 (東大院工);  
中島 隆芳, 小林 慎一, 加藤 武志 (住友電工)

KOIKE Ryo, TANAKA Tomoyuki, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);  
TAKEDA Yasuaki (The Univ. of Tokyo);

NAKASHIMA Takayoshi, KOBAYASHI Shin-ichi, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries)  
E-mail: c5617049@aoyama.jp

## 1. はじめに

現在、Bi2223 線材(DI-BSCCO<sup>®</sup>)は相生成を目的とした大気圧 1 次焼成( $P_{O_2} \sim 8$  kPa,  $\sim 840^\circ\text{C}$ ,  $\sim 100$  h)と、緻密化、配向度強化を目的としたロール圧延および結晶成長に伴う空隙発生を抑制する加圧雰囲気下での 2 次焼成( $P_{\text{total}} \sim 30$  MPa,  $P_{O_2} \sim 8$  kPa,  $\sim 840^\circ\text{C}$ ,  $\sim 100$  h)により製造されており[1]、長尺量産線材の  $I_c$  (77 K)は 200 A に達している[2]。一方、我々はこれまでに  $P_{O_2} < 5$  kPa での焼成が Bi2223 相の生成を速やかにすることを報告してきた[3]。以上の背景のもと本研究では 1 次加圧焼成のみによる高  $I_c$  線材開発の可能性を追求している。前回は、酸素分圧を 3 kPa とし加圧雰囲気下で Bi2223 相の生成を試み、加圧雰囲気下では相生成反応が遅くなることを報告した[4]。今回は、この成果をもとに、Bi2223 相生成反応に対する全ガス圧の効果を様々な酸素分圧下で調べた結果を報告する。

## 2. 実験方法

DI-BSCCO<sup>®</sup>用 1 次圧延線材に対して加圧焼成炉(O<sub>2</sub>-Dr. HIP)を用い様々な全ガス圧下 ( $P_{\text{total}} = 0.1\text{--}30$  MPa)、酸素分圧下( $P_{O_2} = 0.1\text{--}20$  kPa)、焼成温度( $800\text{--}850^\circ\text{C}$ )で 1 次焼成のみにより Bi2223 線材を作製した。一部の試料には金属組成制御を目的とした還元ポストアニールを施し、試料の酸素量は空气中  $600^\circ\text{C}$  からの急冷によりキャリアの最適ドーパ状態となるように制御した。試料の微細組織および局所組成は EPMA により、構成相および  $c$  軸長は表面 XRD から評価した。超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定、直流四端子法による通電測定より調べた。磁化測定においては磁場を線材表面に垂直に印加した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンより Bi2223 相の 0014 ピークと Bi2212 相の 0012 ピークを用いて算出した Bi2223 相の生成割合の全圧・酸素分圧依存性を Fig. 1 に示す。大気圧下( $P_{\text{total}} = 0.1$  MPa)での焼成ではこれまで報告してきたように酸素分圧 3 kPa で最も速やかに相生成することがわかる。一方加圧雰囲気下では、より低酸素分圧側に相生成が速やかな条件が存在することがわかった。この原因は不明であるが、Bi2223 の相生成機構が大気圧下と加圧雰囲気下で異なることを示唆する結果で、加圧雰囲気下でも短時間で Bi2223 線材の作製できることを意味している。

Fig. 2 に従来と同様の条件( $P_{\text{total}} = 1.5$  MPa,  $P_{O_2} = 3$  kPa)で作製した線材と今回新たに相生成が速やかであることがわかった条件( $P_{\text{total}} = 1.5$  MPa,  $P_{O_2} = 150$  Pa)で作製した線材の  $I$ - $V$  特性を示す。どちらの試料にも  $P_{O_2} = 3$  kPa 焼成の線材に対して最適化を行った条件( $P_{O_2} = 500$  Pa,  $760^\circ\text{C}$ , 48 h, slow cooling)の還元ポストアニールを施している。従来条件で作製した線材は 77 K での  $I_c$  が 100 A を超えるのに対し、低酸素分圧下で作製した線材では  $I_c$  が 50 A であった。よって、 $P_{O_2} = 150$  Pa という低酸素分圧下で相生成した線材に対してはポストアニール条件の再検討が必要である。当日は  $P_{O_2} = 150$  Pa の低酸素分圧下で作製した試料

の微細組織や金属組成、ポストアニール条件の最適化の試みの結果を含めて 1 次焼成線材の可能性を議論する。

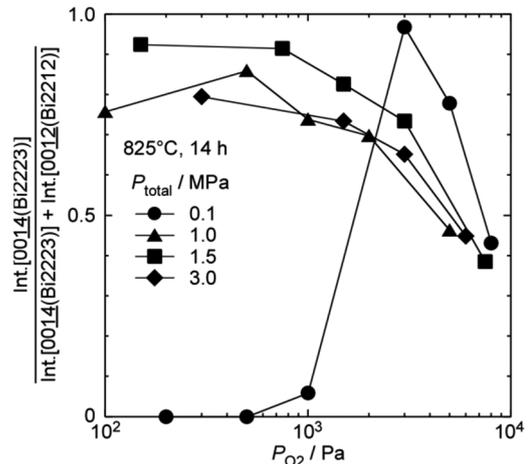


Fig. 1 Phase formation ratio of Bi2223 determined by X-ray peak intensities of Bi2212 and Bi2223 as functions of  $P_{\text{total}}$  and  $P_{O_2}$ .

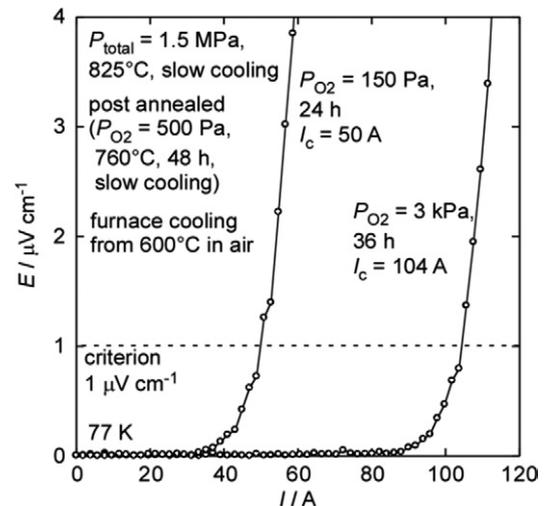


Fig. 2  $I$ - $V$  characteristics of Bi2223 tapes sintered under a total gas pressure of 1.5 MPa with  $P_{O_2} = 150$  Pa and 3 kPa.

## 参考文献

- [1] K. Sato, S. Kobayashi, T. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010006
- [2] T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kagiya, M. Kikuchi, S. Yamada, K. Hayashi, K. Sato, G. Osabe, J. Fujikami, *Cryogenics* **52** (2012) 713–718.
- [3] R. Tajima, J. Shimoya, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, T. Nakashima, S. Kobayashi, K. Hayashi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 6400604
- [4] R. Koike *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 95 (2018) p.182.

## 量産 Bi2223 線材 DI-BSCCO の開発状況 Development of commercial Bi2223 tape DI-BSCCO

岡田 朋之, 小林 慎一, 長部 吾郎, 菊地 昌志, 山出 哲, 中島 隆芳, 武田 宗一郎, 二木 健太, 林 和彦  
加藤 武志 (住友電工)

OKADA Tomoyuki, KOBAYASHI Shinichi, OSABE Goro, KIKUCHI Masashi, YAMADE Satoru, NAKASHIMA Takayoshi,  
TAKEDA Soichiro, NIKI Kenta, HAYASHI Kazuhiko, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries, LTD.)  
E-mail: okada-tomoyuki1@sei.co.jp

当社では $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi2223) 線材の開発を進めてきた。Bi2223 結晶の劈開性を最大限に生かし、伸線、圧延といった古典的な冷間加工をベースとした加工工程の開発により、セラミックス結晶が一軸配向した線材を~km 級まで長尺化した。さらに、加圧焼成 (CT-OP) 法に代表される焼結手法を開発し、加工工程との組合せの最適化を追求することで、臨界電流特性の高性能化を達成してきた。

また、顧客要望に応えるべく、補強、絶縁、スプライスといったオプション工程の開発にも注力してきた。線材の高強度化に対しては、補強材との 3-ply 加工を行っている。プリテンション技術開発や補強テープ材料の検討を進め、これまでに Cu 合金を使用する Type HT-CA、ステンレスを使用する Type HT-SS を製品化して、各種用途に提供してきた。さらに近年では、Ni 合金を使用することで、強磁場マグネット応用に必要な引張り強度 400 MPa を有する Type HT-NX の製品化に成功した[1]。現在、この Type HT-NX を内層に使用した高磁場マグネットの製作・運用が進められている[2][3][4]。

スプライスに関しては、ポータブルスプライサーの開発により、簡便かつ短時間でスプライスを行えるようになった。実際、ポータブルスプライサーを用いたスプライス作業は数分で完了する。また、接続部の低抵抗化にも取り組んでいる。特に Type HT-NX の補強材である Ni 合金は、Type HT-CA や Type HT-SS で使用する Cu 合金やステンレスと比べ降伏応力が高いが比抵抗が高く、Type HT-NX をスプライスすると Type HT-CA の約 20 倍の接続抵抗を示す。我々は、補強材を線材の片面のみ剥ぎ取り、銀シース露出面同士が向かい合うようにスプライスすることで接続抵抗の低減に成功した。スプライス部中央にできる隙間には Cu テープを介在させることで、機械強度をほぼ犠牲にすることなく、引張り強度 389 MPa、接続抵抗 73 nΩ を達成した[5]。また、スプライス部の疲労試験を実施し、実際の運用における機械強度の信頼性も確認している[6]。さらに、線材を曲げたままスプライスできるスプライサー

(曲げスプライサー)を開発し、スプライス部の曲げ特性も大きく改善させた。 $\phi 200\text{mm}$  に曲げた状態でスプライスすることで、許容片曲げ径は $\phi 50\text{mm}$  まで小さくすることができている [7]。ポータブルスプライサーおよび曲げスプライサーも当社より製品化しており、高温超電導線材が様々な場面で利用できるような環境の整備にも取り組んでいく。

当日の発表では、これらの開発の詳細を紹介するとともに、最新の線材開発状況についても報告する。

### 参考文献

- [1] <http://www.sei.co.jp/company/press/2015/04/prs027.html> (2015)
- [2] Y. Yanagisawa *et. al.*, SuST 28 125005 (2015)
- [3] Y. Yanagisawa *et. al.*, IEEE/SCS & ESAS SNF global edition (2016)
- [4] S. Awaji *et. al.*, SuST 30 065001 (2017)
- [5] G. Osabe *et. al.*, MEM16 (2016)
- [6] T. Okada *et. al.*, CSSJ Conference Vol. 94 3D-p01 (2017)
- [7] S. Kobayashiet. *al.*, EUCAS 2017 2MO4-10 (2017)

# ステンレスラミネート BSCCO-2223 テープ材の臨界電流の可逆限界応力・歪の定量的検討

## Quantitative Analysis on Stress / Strain Limits of Reversible Critical Currents of SUS Laminated BSCCO-2223 Tapes

長村光造(応科研);町屋修太郎(大同大);加藤武志, 小林慎一, 長部吾郎(住友電工)

OSAMURA Kozo (RIAS);MACHIYA Shutaro(Daido Univ);KATO Takeshi, KOBAYASHI Shinichi, OSABE Goro (SEI)

E-mail: kozo\_osamura@rias.or.jp

### 1. はじめに

ステンレスラミネート BSCCO-2223 超電導テープ材の機械特性、臨界電流の引張応力・歪依存性について実験的に評価するとともに、複合則をもとにその特性の定量的な解析を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

供試料には SEI で作製された 20, 50, 100 ミクロンのステンステープを種々の予荷重を加えてラミネートした BSCCO 複合テープを用いた。液体窒素中での引張応力下での臨界電流測定のためにテープを引張試験機に装着し絶縁した試料グリップを通して電流を流し、 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  になった時の電流を臨界電流とした。測定は一定の引張応力を印加した状態で臨界電流を測定し初期値との比  $I_{cr}/I_{c0}$  を求める。次に応力をゼロ  $R=0$  の状態に戻し測定した値を  $I_{cr}/I_{c0}$  とする。順次応力を増加させながらこれら 2 つの規格化された臨界電流を測定した。J-PARC TAKUMI において低温引張装置を用いて 77 K に冷却された BSCCO フィラメント中の歪の引張荷重下での変化を中性子回折により測定した。また応用科学研究所で 77 K で引張試験を行った。

### 3. 実験結果および考察

BSCCO 超電導テープに引張荷重を加えると臨界電流は徐々に減少し、あるレベルを越えると急激に減少する。この急激な減少は超電導フィラメントの破断に対応しており、これまでに 99% $I_c$  回復歪・応力として定義してきた。この値のステンステープ厚さおよび予荷重依存性を詳細に検討した。

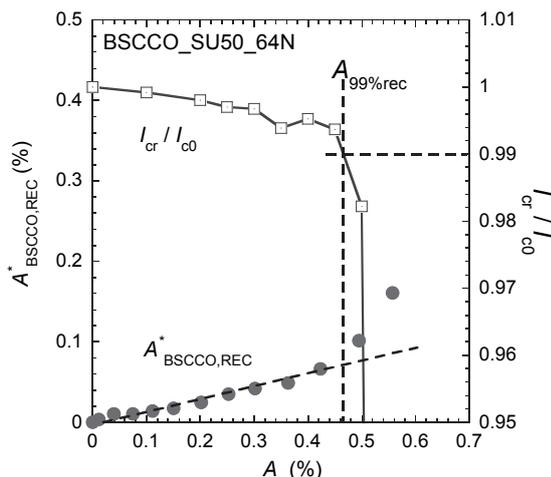


Fig.1 Applied strain dependence of the local strain exerted on BSCCO filaments and the normalized critical current after reducing the strain to zero for BSCCO\_SU50\_64N tape

Fig. 1 に一定応力  $R$  を印加して臨界電流を測定した後、応力をゼロ  $R=0$  の状態に戻し測定した値  $I_{cr}/I_{c0}$  及び同じ条件において中性子回折実験で得た BSCCO フィラメント中の残留

歪  $A_{BSCCO,REC}$  の引張歪依存性を示す。図から明らかなように引張歪が増加し、 $A_{99\%rec}$  の辺りから回復臨界電流  $I_{cr}/I_{c0}$  は急激に減少する。一方 BSCCO フィラメント中の局所歪は直線的に増加し  $A_{99\%rec}$  の辺りから非線形に増加する。重要なことは回復臨界電流  $I_{cr}/I_{c0}$  が  $A < A_{99\%rec}$  の範囲で徐々に減少するのは BSCCO フィラメント中の局所歪が増加することが原因であることを示している点にある。

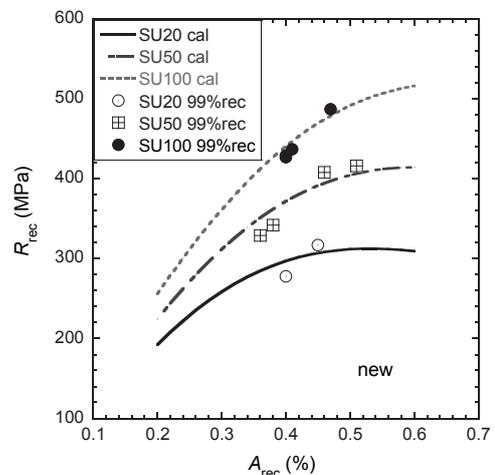


Fig.2 A comparison of the calculated reversible stress ( $R_{rec}$ ) and strain ( $A_{rec}$ ) limits with experimental data for SUS laminated BSCCO tapes

Fig. 2 に 99% $I_c$  回復歪・応力  $R_{rec}$  及び  $A_{rec}$  の実測値および計算結果が示されている。図から両者が同じ傾向を示すことがわかる。

臨界電流に対する可逆歪限界歪 ( $A_{rec}$ ) はつぎの 3 つの因子の和で与えられると考えられる<sup>1)</sup>。すなわち (1) 予歪 ( $A_{pre}$ ): ラミネートテープをはんだ付けするときに加えられる歪、条件により 0.05 から 0.2% の圧縮歪を加えることができる。(2) 熱歪 ( $A_t$ ): テープを構成する成分の熱膨張係数の違いから生ずるもので、銀合金およびラミネートテープからの影響を考慮する。(3) 超電導フィラメント自身の破断歪 ( $A_{sc}$ ): ここでは  $A_{sc} = 0.29\%$  一定とした。Fig. 2 に示すように臨界電流の引張荷重に対する可逆限界である応力  $R_{rec} = R_{99\%rec}$  と歪  $A_{rec} = A_{99\%rec}$  の計算及び実測値との比較をしたところ良い一致をみた。つまり計算では予歪、熱歪、超電導フィラメントの破断歪の 3 項目について数値計算を行ったが、実測値との一致より計算手法の妥当性が示された。

### Reference

- 1) K Osamura, S Machiya, S Ochiai, G Osabe, K Yamazaki, and J Fujikami, "High Strength / High Strain Tolerance DI-BSCCO Tapes by Means of Pre-Tensioned Lamination Technique", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 23(2013) 6400504-7

# 500 m 長尺銅合金補強 Bi-2223 線材の局所臨界電流分布の評価

## Characteristics of Local Critical Currents Distribution in 500-m-long Copper-alloy Reinforced Bi-2223 Tape

呂 琳, 大藤 大明, 西宮 悠平, 熊谷 征久, 東川 甲平, 井上 昌睦, 木須 隆暢(九大)  
 LYU Lin, OFUJI Hiroaki, NISHIMIYA Yuhei, KUMAGAI Yukihisa, HIGASHIKAWA Kohei,  
 INOUE Masayoshi, KISS Takanobu (Kyushu Univ.)  
 E-mail: l.lyu@super.ees.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

Bi-2223 線材は、量産性および優れた臨界電流輸送特性を持つ高温超伝導線材としてよく知られている。中でも、銅合金を用いて補強を施した DI-BSCCO Type HT-CA は、高強度かつ低接続抵抗により、超伝導ケーブルなどへの応用が期待される。一方、超伝導線材は一次元の電流輸送媒体であり、またその非線形特性から局所欠陥があると発熱が集中し、最悪の場合焼損に至る場合も考えられる。また、このような局所欠陥は空間分解能の観点から通常の四端子法による測定では検出困難となる。そこで本研究では、リール式走査型ホール素子顕微鏡 (RTR-SHPM)<sup>[1]</sup>により 500 m 級の Type HT-CA の局所臨界電流分布を高解像度で評価した。

### 2. 実験

測定対象とした試料は、500 m 長級の DI-BSCCO Type HT-CA である。RTR-SHPM により、本試料を液体窒素中で長手方向に一定速度で搬送させ、磁化した線材の残留磁界分布をホールセンサを幅方向に走査することで、連続的に計測した。また、得られた磁界分布から、Biot-Savart 則の逆問題を解き、局所  $I_c$  の長手方向分布を評価した。本試料の 500 m 線材長は、これまでの RTR-SHPM による測定の実績において最長であり、ホールセンサの走査速度を高速な 10 往復/s とすることで、長さ方向に 1 mm という空間分解能を保ちつつ、72 m/h という実用的な速度での評価を実現した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 にその結果を示す。まず、測定した残留磁界分布を Fig. 1 (a) に示しているが、これは幅方向に 30  $\mu\text{m}$ 、長さ方向に 1 mm の空間分解能で取得したものであり、500 m 長にわたって試料の残留磁界分布を 2 次元分布として計測できていることがわかる。この残留磁界を形成する磁化電流をシート電流密度分布として表示したものが Fig. 1 (b) である。下半分で電流が右側に、上半分で電流が左側に流れるワンループの磁化電流が可視化されており、多芯線であるにもかかわらず、ファイメント間の電磁氣的結合によって、単芯線のような振る舞いをしていくことがわかる。長尺線であるために、このような磁化電流は長手方向成分 ( $I_x$ ) が支配的となり、かつその大きさは臨界電流密度で流れるため、このシート電流密度を幅方向に積分することで、その長手方向位置における局所  $I_c$  を評価することが可能となる。結果を Fig. 1 (c) に示す。500 m 長の線材に対して、1 mm ごとの局所  $I_c$  を評価することに成功している。なお、ここでプロットしている  $I_c$  値の電界基準は  $10^{-7}$  V/m のオーダーであり、電界基準と空間分解能の相違を考慮することで<sup>[2]</sup>、一般的な四端子法で得られる  $I_c$  値と良い一致が見られることを確認している。このように、実用的な長尺の Bi-2223 線材に対して実用的な評価速度で局所  $I_c$  分布の評価を行うことに成功した。

### 参考文献

- [1] K. Higashikawa, et al., IEEE TAS 24 (3) (2014) 6600704  
 [2] 呂琳 他, Abstracts of CSSJ Conference 95 (2017) 185

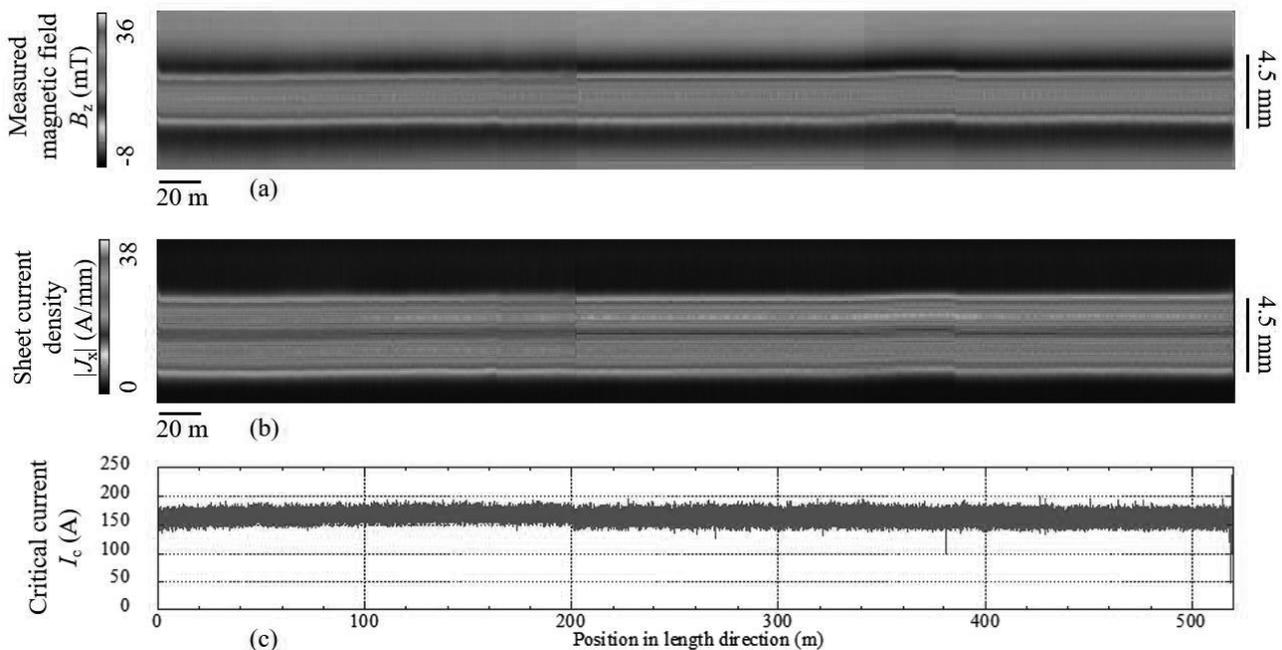


Fig. 1. Characterization results of 500-m-long DI-BSCCO Type HT-CA by RTR-SHPM: (a) remanent magnetic field distribution, (b) the corresponding sheet current density distribution, and (c) longitudinal variation of local  $I_c$  estimated by integrating the sheet current density in width direction at each longitudinal position.

## Ba122 多結晶材料の超伝導特性に及ぼす高エネルギー混合の効果

## The effect of high energy milling on superconducting properties of 122 phase Fe-based superconducting polycrystalline bulks

徳田 進之介(農工大);山本 明保(農工大, 東工大)

TOKUTA Shinnosuke (TUAT);YAMAMOTO Akiyasu (TUAT, TITECH)

E-mail: s177472y@st.go.tuat.ac.jp

## 1. 研究目的

鉄系高温超伝導体の臨界電流密度  $J_c$  を向上させる手法として、人工ピン[1]や粒子線照射[2]を用いた粒内への欠陥導入によるピンニング力増強や、高圧法などを用いた多結晶組織の配向制御[3]などが行われているが、多結晶体の粒内に直接欠陥を導入した例はあまり報告されていない。本研究では、欠陥導入の手法として、ボールミルによる高エネルギー混合を検討した。前駆体粉末に与えられる質量当たりの混合エネルギー( $E_{BM}$ )[4]を系統的に変化させることで、高エネルギー混合法 Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>[Ba122]多結晶体への欠陥導入と、輸送特性に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験方法

Ar グローブボックス内で仕込組成が Ba(Fe<sub>0.92</sub>Co<sub>0.08</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> となるように原料単体金属を秤量し、900RPM でのボールミル混合により  $E_{BM}$  を系統的に変化させた前駆体混合粉末を作製した(10–590 MJ/kg)。直径 7 mm、厚み 1.2 mm の円盤状に成型した混合粉末を石英管に真空封入し、600°C、48 h 焼成して多結晶試料を作製した。粉末 XRD から格子定数( $a$ ,  $c$ )を評価し、PPMS を用いて電気抵抗率測定(0–9 T)を行った。常伝導状態の電気抵抗率の 90%で臨界温度  $T_c$  を定義し、上部臨界磁場  $H_{c2}$  を得た。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に  $E_{BM}$  が 50, 80, 170, 590 MJ/kg の試料の規格化した電気抵抗率の温度依存性を示す。 $T_c$  はそれぞれ、26.6, 26.4, 26.3, 25.1 K であり、いずれの試料も抵抗ゼロまで落ち切った。内挿図は  $T_c$  近傍の電気抵抗率の温度依存性であり、 $E_{BM}$  の増加とともに、残留抵抗が増加した。また、常伝導状態の電気抵抗率は、 $E_{BM}$  の増加とともに、金属的な挙動から半導体的な挙動に変化していった。

Fig. 2(a),(b)に  $a$ ,  $c$  の  $E_{BM}$  依存性を示す。FWHM が最小となった 40 MJ/kg では  $a = 3.9604(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9963(7) \text{ \AA}$  であり、単結晶( $a = 3.9600 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9779 \text{ \AA}$ )[5]と比べると、 $a$  がほぼ同じであるのに対し、 $c$  は 0.14%長いことがわかった。また、 $E_{BM}$  の増加に伴い、 $a$  が 0.04%減少した一方で、 $c$  は 0.13%増加した。Fig. 2(c),(d)に  $T_c$ ,  $\mu_0 H_{c2}$  の傾きの  $E_{BM}$  依存性を示す。 $E_{BM}$  の増加に伴い、 $T_c$  が 50 MJ/kg で最大値を示した後 5.6%減少した一方で、 $H_{c2}$  の傾きは 4.0 から 5.9 T/K まで単調に 1.5 倍増加した(単結晶:  $T_c = 26 \text{ K}$ [6],  $H_{c2}$  の傾き = 5.2 T/K[7])。  $H_{c2}$  の傾きの増加率に比べて  $T_c$  の減少率が小さいことから、高  $E_{BM}$  試料は、低温で高い  $H_{c2}$  を示すと期待される。

$H_{c2}$  の増加は、電子の散乱中心が増え、平均自由行程が減少したことによるコヒーレンス長の減少に由来すると考えられる。 $c$  の異常な増加は、高エネルギー混合によって、結晶粒内に方向性を持つ格子欠陥が導入されたことを示唆している。従って、 $E_{BM}$  を変化させることは、導入される格子欠陥の密度を連続的に制御していることに相当していると考えられる。単結晶において、粒子線照射により  $T_c$  が減少することは報告されているが、 $c$  と  $H_{c2}$  が大きく増加した例はない[2]ため、高エネルギー混合により導入される格子欠陥は粒子線照射とは本質的に異なると考えられる。

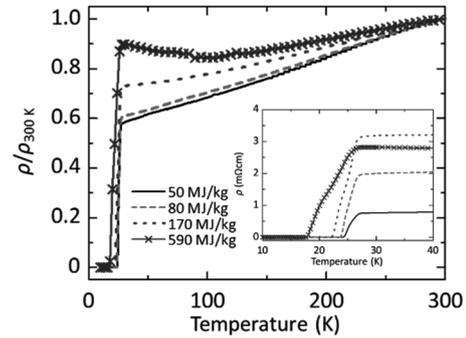


Fig.1 Temperature dependences of electric resistivity for the samples with different milling energy: 50, 80, 170, and 590 MJ/kg. Inset shows transitions near  $T_c$ .

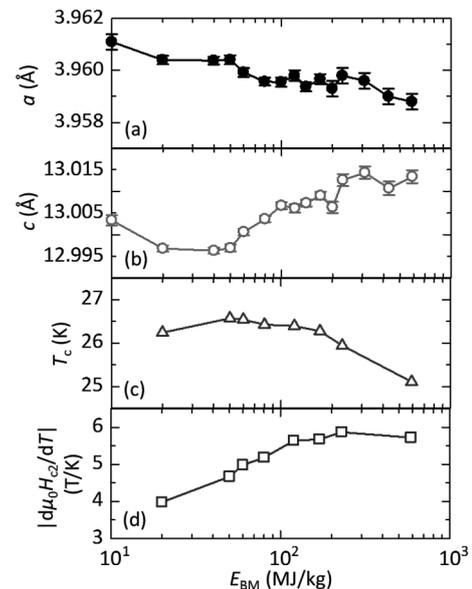


Fig.2 Milling energy dependences of lattice parameters  $a$  (a),  $c$  (b), critical temperature (c), and the slope of upper critical field near  $T_c$  (d).

## 謝辞

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

## 参考文献

1. M. Miura, et al.: Nat. Commun., Vol. 4 (2013) 2499
2. M. Eisterer: Supercond. Sci. Technol., Vol. 31 (2018) 013001
3. H. Inoue, et al.: Physica C., Vol. 504 (2014) 73-76
4. W. Häbler, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 26 (2013) 025005
5. N. Ni, et al.: Phys. Rev. B., Vol. 78 (2008) 214515.
6. N. Haberkorn, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 28 (2015) 055011.
7. Y. Nakajima, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 78 (2009) 023702.

# 平ロール圧延によって作製された銀シース(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>線材の 磁界中磁気顕微観察 In-field Magnetic Microscopy for Ag-sheathed (Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Tape Fabricated by Flat Rolling Process

呉 澤宇, 玉江 航稀, モハン シヤム, 東川 甲平, 井上 昌睦 (九大);  
黄河, 姚 超, 馬 衍偉 (中国科学院); 木須 隆暢 (九大);

WU Zeyu, TAMAE Koki, MOHAN Shyam, HIGASHIKAWA Kohei, INOUE Masayoshi (Kyushu Univ.);  
HUANG He, YAO Chao, MA Yanwei (Chinese Academy of Sciences); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)  
E-mail: z.wu@super.ees.kyushu-u.ac.jp

## 1. はじめに

鉄系超伝導材料は、比較的高い臨界温度を有し、外部磁界に対して臨界電流密度の低下が限定的であることから、高磁界マグネットなどへの応用が期待されている。また、応用機器への適用には材料の線材化が必須であるが、Ba-122材料に関してはホットプレス法によって実用的な臨界電流密度が得られるに至っている<sup>[1]</sup>。一方、ホットプレス法は長尺線の作製への適用が簡単ではなく、局所臨界電流 ( $I_c$ ) の空間均一性に課題を抱える可能性を前回に報告した<sup>[2]</sup>。そこで本研究では、長尺線の作製にも適用可能な平ロール圧延によるBa-122線材の磁界中磁気顕微法による評価を行った。

## 2. 実験方法

評価対象は、Powder-in-tube (PIT) 法と平ロール圧延によって作製された 5 mm 幅の (Ba, K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> テープ線材である。外部磁界を印加することが可能な走査型ホール素子顕微鏡 (SHPM) の試料サイズの制約から、上記線材を長さ 11 mm に切り出したものを測定試料とした。同試料を測定温度に冷却し、外部磁界の印加によって磁化させ、外部磁界を一定に保った状態で試料の直上の磁界分布を計測した。また、測定した磁界分布に対応する磁化電流分布を評価することにより、同試料内の局所  $I_c$  分布を評価した。

## 3. 結果と考察

測定温度を 5 K、外部磁界を 4 T として得られた結果を Fig. 1 に示す。磁界分布を見ると、基本的には空間的に均一な試料にみられる理想的なループトップパターンが得られていることがわかる。実際に、得られら磁界分布に対して Biot-Savart 則の逆問題を解くことにより磁化電流をシート電流密度分布として評価したのもも示しているが、前回報告したホットプレスによる試料に見られていたように磁化電流のループが分かれる<sup>[2]</sup>こともなく、単一の周回電流として可視化されている。この磁化電流は臨界電流密度で流れるため、シート電流密度を線材の幅方向に積分し、局所  $I_c$  の長さ方向分布としてプロットしたものを Fig. 2 に示す。Fig. 1(b)からは、2.4 mm < x < 8.4 mm の区間において磁化電流が長さ方向に流れていることがわかり、この区間において実用上重要となる長さ方向の  $I_c$  値が得られていることになる。この区間において、顕著な欠陥のない試料であることがわかり、長尺線材開発へのポテンシャルを示すものである。また、この区間の平均値を代表的な線材の臨界電流と考え、ホットプレス法による試料と比較したものを Fig. 3(a) に示す。臨界電流の値や外部磁界依存性はホットプレス法には及ばないものの、同等のオーダーの臨界電流値を有するレベルにあることが明らかとなった。さらに、このような測定を時間経過ごとに繰り返すことにより磁気緩和を計測することで、 $I_c$  値の電界依存性を得たものを Fig. 3(b) に示す。これは低電界領域まで臨界電流値に電界依存性がほぼないことを示しており、本線材が永久電流モードや時間安定性の観点からマグネット応用に高いポテンシャルを有することを期待させるものである。以上のように、本手法による評価によって本線材の高いポテンシャルを様々な面から明らかとした。

## 謝辞

本研究は、独立行政法人日本学術振興会と中国科学院 (CAS) との二国間交流事業 (共同研究) による支援を得た。

## 参考文献

- [1] H. Huang et al., Supercond. Sci. Technol. 31 (2018) 015017.  
[2] 玉江ほか, Abstracts of CSSJ Conference 95 (2017) 100.

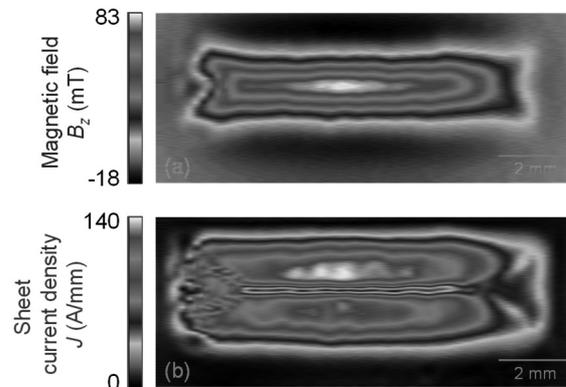


Fig. 1. Experimental results obtained by the SHPM at 5 K with the external magnetic fields with 4 T: (a) perpendicular component of the magnetic field shown by subtracting the background field and (b) magnetization current distribution.

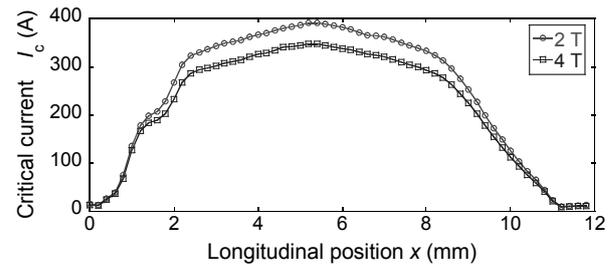


Fig. 2. Longitudinal critical current distribution estimated at 5 K with the external magnetic fields with 2 and 4 T.

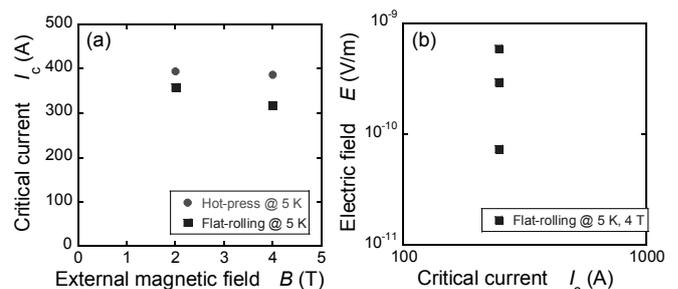


Fig. 3. Critical currents of the flat-rolled sample (a) compared with those of a hot-pressed sample at 5 K, and (b) the dependence on the electric field criterion at 4 T, 5 K.

# Vapor-Liquid-Solid 成長法を用いて作製した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の 結晶配向性と成膜速度

## Crystallinities and Deposition Rate of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Coated Conductors Fabricated by Vapor-Liquid-Solid Growth Technique

伊東 智寛, 土屋雄司, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大)

ITO Tomohiro, TSUTIYA Yuji, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)

E-mail: ito.tomohiro@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123, RE = Rare Earth) 高温超伝導線材を広く応用するためには作製コストの抑制が必要不可欠である。コスト削減のためには、高い結晶配向性を保ち高い成膜速度で RE123 線材を作製する必要がある。一方、気相法である Pulsed Laser Deposition (PLD) 法と液相エピタキシーを組み合わせた Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を用いた RE123 薄膜の作製が行われるようになった。この VLS 成長法を用いることによって高速成膜かつ欠陥の非常に少ない薄膜の作製が可能である[1]。

我々は、 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Sm123) 線材の高速作製手法としてこの VLS 成長法に着目し、様々な条件下で VLS-Sm123 線材の作製を行った。また、同条件において従来の PLD 法を用いた線材を作製し、結晶配向性、成膜速度を PLD 法と VLS 成長法で比較、検討を行った。

### 2. 実験方法

VLS-Sm123 線材は、IBAD-MgO 基板上に PLD 法を用いて作製した。まず、 $\text{CeO}_2$  中間層上に Solid layer として、RE123 線材を基板温度  $T_s = 850^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $P_{\text{O}_2} = 53 \text{ Pa}$ 、レーザーエネルギー密度  $E = 2.6 \text{ J/cm}^2$  で作製した。その後、Solid layer 上に Liquid layer, Vapor Layer として、 $P_{\text{O}_2} = 53 - 200 \text{ Pa}$ 、 $T_s = 850 - 930^\circ\text{C}$ 、 $E = 3.3 \text{ J/cm}^2$  で作製した。

PLD-Sm123 線材は、VLS-Sm123 線材の Vapor layer と同条件で作製を行った。

VLS-Sm123 線材及び PLD-Sm123 線材の結晶配向性は、X線回折法を用い  $a$  軸配向粒混在率を算出し評価を行った。また膜厚の算出及び超伝導特性は、誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy: ICP) 及び直流四端子法を用いた。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に PLD 法及び VLS 成長法で作製した Sm123 線材の  $a$  軸配向粒混在率のマッピング図を示す。色の濃い領域が  $a$  軸配向粒混在率の高い領域、薄い領域が  $a$  軸配向粒混在率の低い領域を示している。PLD 法では、高温・高圧領域で作製する程  $a$  軸配向粒混在率が高くなることから分かる。これは、 $T_s$  を上げたことにより、中間層である  $\text{CeO}_2$  と薄膜の Ba が反応し  $\text{BaCeO}_3$  が形成され、 $a$  軸配向粒の増加に繋がったと考えられる。一方 VLS 成長法を用いて作製した線材は、ほぼ全ての領域において PLD 法に比べ、 $a$  軸配向粒生成が抑制され、結晶配向性が向上した。

Fig. 2 に異なる  $P_{\text{O}_2}$  で作製した PLD-Sm123 線材と VLS-Sm123 線材の成膜速度を示す。 $T_s = 930^\circ\text{C}$  に固定し比較、検討を行った。 $P_{\text{O}_2}$  を高くすることにより、ブルームが圧縮され指向性が向上するために成膜速度が向上していることが確認された。

以上のことから、VLS 成長法を用いることにより、高い成膜速度でも従来の PLD 法に比べ  $a$  軸配向粒が少ない Sm123 線材が作製可能であることが示された。

当日は、PLD 法と VLS 成長法の結晶配向性及び成膜速度に加え、臨界温度や臨界電流密度といった超伝導特性の比較、検討の発表を行う予定である。

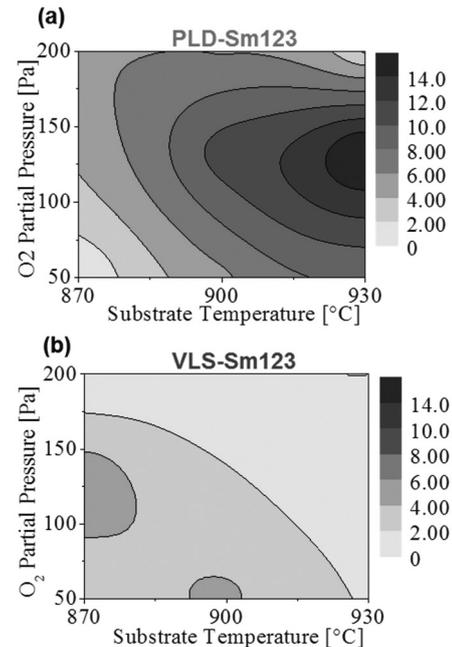


Fig. 1 Color mapping of  $a$ -axis oriented grain ratio for (a) conventional PLD method and (b) VLS growth technique.

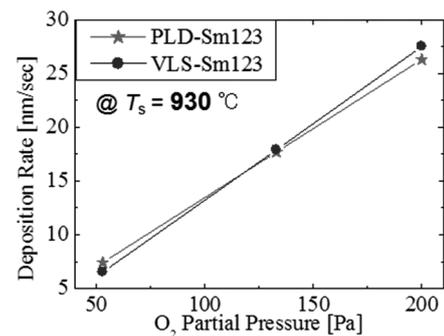


Fig. 2 Comparison of growth rate depending on  $\text{O}_2$  partial pressure fabricated by conventional PLD method and VLS growth technique.

### 謝辞

研究の一部は、科学研究費補助金(15H04252、15K14301、15K14302、16H04512、16K20898)、JST-ALCA、及び名大産総研アライアンス事業からの助成を受けて実施したものである。

### 参考文献

1. Y. Ichino *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys, vol.45 pp. 758-760 (2006)

## Hot-wall PLD による人工ピン導入 REBCO 線材の開発

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

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

HIRATA Wataru, KAKIMOTO Kazuomi, ADACHI Yutaka, FUJITA Shinji, YOSHIDA Tomo, MUTO Shogo, IJIMA Yasuhiro,  
NAOE Kunihiko (FUJIKURA); OKADA Tatsunori, AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)

E-mail: wataru.hirata@jp.fujikura.com

## 1. はじめに

フジクラでは、IBAD/PLD 法を用いた高品質な長尺  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (REBCO)線材の開発や製造をおこなっており、磁場中の電流特性を向上させるため、Hot-wall 方式の PLD 装置を用いた人工ピン導入 REBCO 線材の開発を進めている。近年では、 $\text{BaHfO}_3$ (BHO)を人工ピンとして EuBCO に導入することで顕著な特性向上が報告されており[1]、フジクラでも成膜条件の最適化や長尺化を進めている[2]。これまで、蒸着速度や人工ピン添加量を変更して試作し、高速蒸着条件での成膜をおこなうことで生産性の向上が見込まれる結果が得られている[3]。人工ピン線材の量産化に向けて試作や評価を進めており、その結果について報告する。

## 2. 線材作製

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 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。

## 3. 評価方法

線材長手方向の  $I_c$  分布は、磁化法および四端子通電法によって評価した。磁場中  $I_c$  の評価には、フォトソグラフィおよびウェットエッチングにより幅  $30 \mu\text{m}$  程度  $\times 1 \text{mm}$  長のマイクロブリッジを形成した。サンプルを He ガスで冷却し、超伝導マグネットを用いて磁場を印加して四端子通電法で  $M-V$  測定を行った。強磁場中での  $I_c$  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実施した。

## 4. 結果および考察

高速蒸着条件を用いて作製した  $12 \text{mm}$  幅の長尺線材について、磁化法によって測定した長手方向の  $I_c$  分布の結果を Fig. 1 に示す。全長にわたって均一な  $I_c$  が得られており、 $I_c$  分布の標準偏差を平均値で割った値が  $1.9\%$  と、人工ピンを導入していない長尺線材と同程度の均一性が得られている。

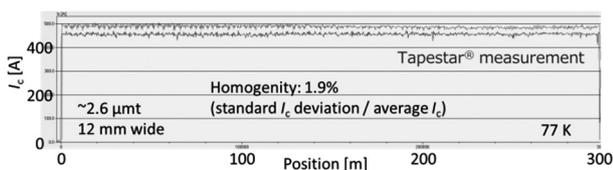


Fig. 1 Longitudinal  $I_c$  distribution of a EuBCO-BHO tape.

また、複数試作した長尺線材の端部をサンプリングし、磁場中  $I_c$  の測定をおこなった。77 K, self-fieldでの  $I_c$  で規格化した磁場中  $I_c$  の磁場依存性を Fig. 2 に、磁場角度依存性を Fig. 3 に示す。5 ロット分の測定結果を示しているが、磁場依存性や磁場角度依存性はほぼ一致しており、良好な再現性が得られているといえる。

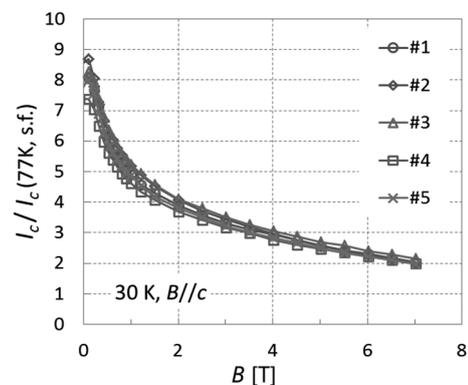


Fig. 2 Magnetic field dependence of  $I_c(30 \text{ K})/I_c(77 \text{ K, s.f.})$ .

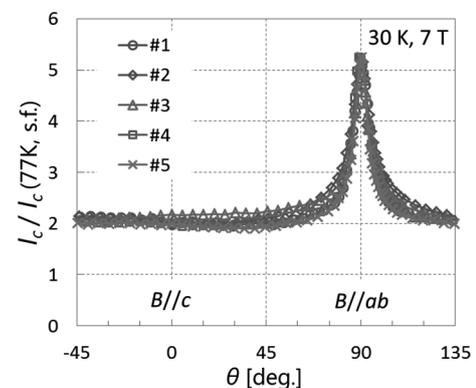


Fig. 3 Angular dependence of  $I_c(30 \text{ K, 7 T})/I_c(77 \text{ K, s.f.})$ .

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。

## 参考文献

- [1] T. Yoshida *et al.*, J. Cryo. Super. Soc. Jpn., Vol. 49 No. 3 (2014) p.163.
- [2] S. Fujita *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 94 (2017) p.28.
- [3] W. Hirata *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 95 (2017) p.1.

# マルチビームによるレーザースクライビング加工

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

町 敬人, 衣斐 顕 和泉輝郎(産総研)  
 Takato MACHII, 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]。本研究ではエキシマレーザー(KrF)を用いた長尺スクライビング装置の課題である加工速度を向上させるために、同時に照射できるビーム本数を増やすことを目的としている。前回の報告で、幅方向のホモジナイザーを導入することで加工用光学マスクへのビームの均一幅が広がりデュアルビームの照射が可能であることを示した[2]。

同時に照射できるビームを増加させるために、様々なマスクを製作してスクライビング性能を確かめた結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### (1) マスクの設計製作

マスク面でのレーザービームの幅方向の広がり、蛍光板を用いて測定したところ約10mmであった。そこで、10mmに収まるように複数の長方形マスクを配置する設計を行い、実際に0.3mm厚のステンレスでマスクを製作した(表1)。ここで溝の幅は全て20 $\mu$ mとした。線材試料に打ちおろす集光レンズは15倍であるため、10mm幅は線材上では約660 $\mu$ mである。

Table 1 Optical masks for multi-beam scribing

Mask No.	Filament Width ( $\mu$ m)	Beams per one shot	Filament number
1	605	2	8
2	480	2	10
3	293	3	16
4	188	4	24

#### (2) マルチビームを用いたスクライビング加工

表1のマスクを用いて、マルチビームスクライビングを行った。用いた線材は5mm幅に切断したGdBCO線材でフィラメント数は5mm幅で、8, 10, 16, 24本とした。それぞれの分割数に対して、同時に照射できるビーム数は2, 2, 3, 4本である。レーザー照射は1回のみとした。パルスレーザーの1パルスあたりの加工長さは0.025mmで、線材の搬送速度は2.00mm/sとしたので、レーザーの繰り返し周波数は80Hzとなった。

### 3. 実験結果および考察

図1に8, 10, 16, 24分割線材の加工後の光学顕微鏡写真を示す。ここで写真の右側に示した数字は照射した順番を示している。線材の下部より上部に向かってそれぞれ2, 2,

3, 4本のビームを同時照射して加工を行った。たとえば8フィラメント加工では7本の溝が切削されていることが分かる(図の左側)。図2は10, 24分割の1回の照射分の観察結果である。4本ビームでも2本と同様の溝が形成されていた。しかし、これにはバラツキがあるため、今後は加工の最適化が必要である。

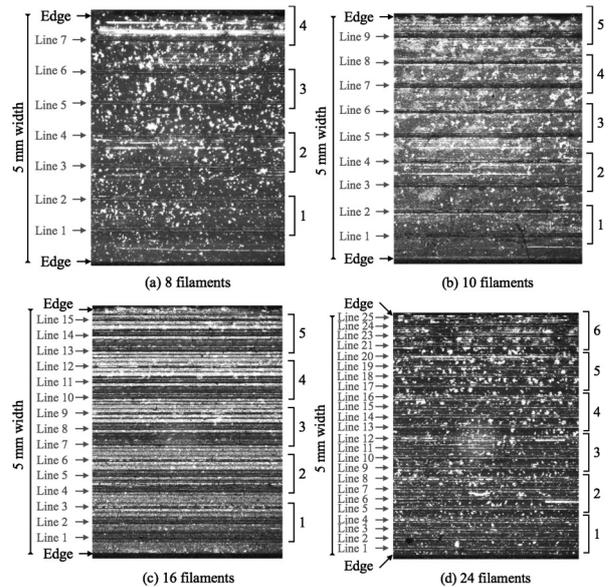


Fig. 1 Optical microscopic images for scribed C.C.

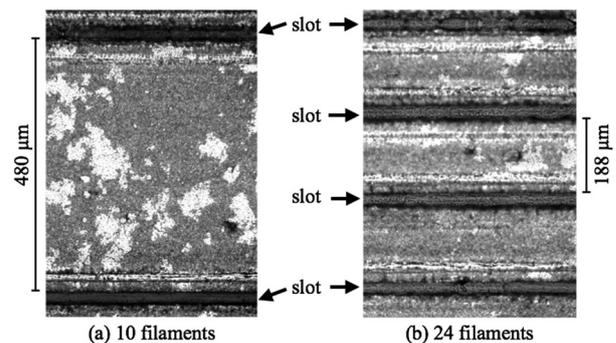


Fig. 2 Observation results of simultaneous irradiation.

これらの分割した線材の超電導特性および複数ビーム間の強度分布(溝深さ分布)については講演の際に報告する。

#### 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.

# Low Temperature Growth 法を用い移動系において作製した SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の磁場中超伝導特性

## Superconducting properties in magnetic field of SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> coated conductors fabricated by Low Temperature Growth technique under moving system conditions

松坂 陣, 後藤 大志, 土屋 雄司, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大); 一瀬 中(電中研); 松本 要(九工大); 淡路 智(東北大)  
MATSUZAKA Jin, GOTO Daishi, TSUCHIYA Yuji, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya University);  
ICHINOSE Ataru (CRIEPI); MATSUMOTO Kaname (Kyushu Institute of Technology); AWAJI Satoshi (Tohoku University)  
E-mail: matsuzaka.jin@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO)超伝導線材の磁場中超伝導特性を向上する人工ピンニングセンター(APC)として、BaMO<sub>3</sub>(BMO)ナノロッドが注目されている。BMO ナノロッドは REBCO の *c* 軸方向に自己組織化して強いピンニング特性を持つことや、その形状が成膜基板温度に依存することがわかっている[1]。我々の研究グループでは、基板を固定した状態(静止系)において、良好な結晶配向性を示す seed 層を成膜することで、その上の upper 層も良好な結晶配向性と高い超伝導特性を示す Low Temperature Growth(LTG)法を用いることで、BMO が細く高密度に成長し、高磁場中で *J<sub>c</sub>* が向上することを報告してきた[2]。しかし、静止系では短尺線材の作製しかできず、線材の長尺化には基板を移動させた状態(移動系)において成膜を行う必要がある。現在、移動系において LTG 法を用いた高特性線材の作製報告はない。したがって、本研究では移動系において LTG 法を用いた高磁場中高 *J<sub>c</sub>* 線材の作製を目的として、作製した SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(SmBCO)線材の磁場中超伝導特性について評価した。

### 2. 実験方法

SmBCO 線材は、IBAD-MgO 基板の上に KrF エキシマレーザー、Reel to Reel System を用いた PLD 法により作製した。また、作製手法として LTG 法を用いた。そこで、LTG 法を用いた SmBCO 線材は seed 層には膜厚 50 nm、成膜温度 1040°C、エネルギー密度 4.0 J/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数 100 Hz、線材送り速度 1.8 m/h で、upper 層にはエネルギー密度 4.0 J/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数 100 Hz、線材送り速度 0.47 m/h、成膜温度 920-1040°C の範囲で変化させ、成膜を行った。seed 層は無添加であるが、upper 層には BHO を混合ターゲット法により 3 vol% 添加した。作製した試料の超伝導特性は直流四端子法により 77 K 及び 20 K において 0-9 T の磁場領域で測定した。

### 3. 実験結果及び考察

試料名は LTG 法を用いた SmBCO 線材を LTG、LTG 法を用いない SmBCO 線材を PLD とそれぞれ表記する。

Fig. 1 に LTG 及び PLD の SmBCO 線材の成膜温度に対する *a* 軸配向粒混在率を示す。PLD は 1010°C で *a* 軸配向粒混在率が 30%以上となったのに対し、LTG では 1010°C においても *a* 軸配向粒は 0%であった。したがって、LTG 法を用いることで SmBCO upper 層の *c* 軸配向する成膜温度が 30°C 程度拡大された。

Fig. 2 に LTG 及び PLD の SmBCO 線材の 77 K 及び 20 K における *J<sub>c</sub>* 磁場依存性を示す。ここでは、upper 層を PLD が 1040°C、LTG が 1010°C で成膜した。77 K においては、0-8 T の低磁場領域では PLD の方が *J<sub>c</sub>* が高いが、8 T 以上の高磁場領域では LTG の方が *J<sub>c</sub>* が高かった。また、20 K においては、全ての領域で LTG の方が *J<sub>c</sub>* が高かった。特に 9 T においては LTG は PLD の約 1.7 倍の *J<sub>c</sub>* を示した。

これらの結果から、LTG 法を用いることで移動系で作製した場合においても、高磁場領域、特に低温・高磁場領域におい

て高い *J<sub>c</sub>* を示す線材を作製可能であることが示唆された。

今後はこれに加え、異なるエネルギー密度、線材送り速度で作製した SmBCO 線材の超伝導特性、磁場中超伝導特性について評価し、移動系において LTG 法を用いた線材の高 *J<sub>c</sub>* 化を検討する。

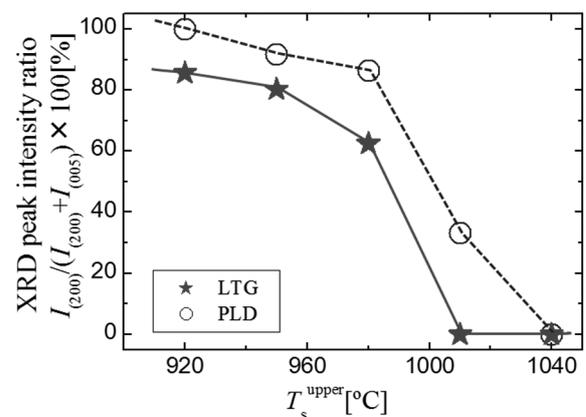


Fig. 1 Ratio of grains which oriented *a*-axis to the *c*-axis grains for the SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> coated conductors fabricated by LTG or PLD.

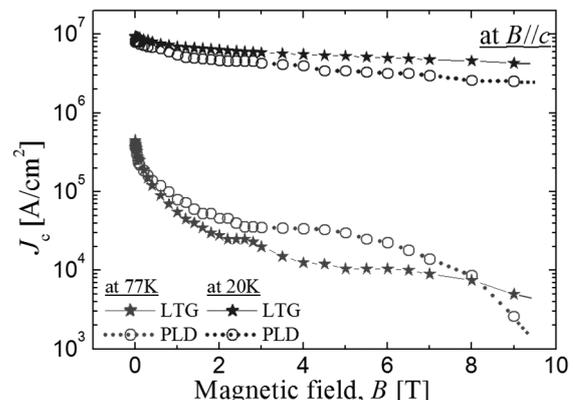


Fig. 2 Magnetic field dependence of the *J<sub>c</sub>* at 77 K or 20 K for the BaHfO<sub>3</sub>-doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> coated conductors fabricated by LTG or PLD.

### 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(15H04252, 15K14301, 15K14302, 16H04512 及び 16K20898)と先端的低炭素技術開発(JST-ALCA)及び名大-産総研アライアンス事業からの助成を受けて実施したものである。また、本研究では、株式会社フジクラ飯島康裕様より金属テープに関して御協力を得た。

### 参考文献

- [1] T. Ozaki, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 108, 093905 (2010)
- [2] S. Miura, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 53, 090304 (2014)

# 局所臨界電流分布を有する人工ピン導入長尺 REBCO 線材の 局所電流輸送特性の評価

## Evaluations of local current transport characteristics of REBCO coated conductors under the influence of local $I_c$ variation

鈴木 匠, 森 泰輝, 大村 俊介, 野田 将平, 山内 勇輝, 東川 甲平, 井上 昌睦, (九大); 岡田達典, 淡路 智 (東北大);  
平田 渉, 藤田 真司, 飯島 康裕 (フジクラ); 木須 隆暢 (九大)

SUZUKI Takumi, MORI Taiki, OOMURA Syunsuke, NODA Shohei, YAMAUCHI Yuki, HIGASHIKAWA Kohei,  
INOUE Masayoshi (Kyushu Univ.), OKADA Tatsunori, AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.),  
HIRATA Wataru, FUJITA Shinji, IJIMA Yasuhiro (Fujikura), KISS Takanobu (Kyushu Univ.)  
E-mail: suzuki@ees.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

希土類系高温超伝導線材(REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: REBCO)の応用のためには、長尺線材の空間均一性の向上が重要な要素となる。また、BaHfO<sub>3</sub>(BHO)のような人工ピンの導入により、磁場中特性が大幅に向上する事が知られており、長尺線材への適用も行われている。しかし、磁場中特性向上のための人工ピンを導入すると超伝導層に不純物を添加する事となり、無添加の線材に比べて  $I_c$  分布が大きい傾向が報告されており、その改善が必要となる。また、空間不均一性を有し周期的な  $I_c$  変化が存在する場合もある。より均一な線材作製のためには、この  $I_c$  変化の起源は重要となるが、未だ十分に明らかとなっていない。

本研究では人工ピン導入 REBCO 線材の長手方向の局所  $I_c$  分布をリール式連続磁化測定装置で評価した。その  $I_c$  分布は周期的に揺らいでいる分布となったため、同一線材内の高特性部と低特性部の 2 種類の電流輸送特性を広範な温度・磁場・磁場印加角度において評価した。

### 2. 実験方法

試料はフジクラ社製の BHO 人工ピン入り長尺 EuBCO 線材である。線材長手方向の局所  $I_c$  分布はリール式連続磁化測定装置を用いて二次元の残留磁界分布を取得し、線材長方向の  $I_c$  分布を評価した。Fig.1 のように線材の  $I_c$  分布は周期的に変化しており、その中から高特性部と低特性部の 2 か所を切り出した。切り出した試料はウェットエッチングによりマイクロブリッジ形状に加工した。臨界電流密度は直流四端子

法により、電界-電流密度を測定し、電界基準は  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  とした。磁場は東北大学の無冷媒超伝導マグネット(25T-CSM)を用いて、最大 24 T まで印加した。磁場印加角度はテープ面に垂直な c 軸に平行方向の磁場を  $0^\circ$  とした。

### 3. 実験結果、考察

Fig.2 に  $B//c$  軸方向の各磁場での  $J_c$ - $B$  特性を示す。低特性部と高特性部は高温領域では低磁場で、低温では幅広い磁場領域で  $J_c$  が異なるが、不可逆磁場はほぼ同程度の値となった。この振る舞いは超伝導層の面内配向度が異なる線材と同様の振る舞いとなっており[1]、低磁場領域では粒界の影響により  $J_c$  が低下していると考えられる。

Fig.3に  $J_c$ の磁場印加角度依存性を示す。 $B = 3 \text{ T}$ では全ての磁場印加角度において高特性部が1.7-1.8倍程度高い  $J_c$  となった。 $B//ab$ 軸の  $J_c$ で規格化して比較すると、低特性部のイントリンシックピンの影響による  $B//ab$ 方向のピークがブロードとなっており、磁場印加角度依存性からも面内配向度が異なる可能性を示唆する結果が得られた。これらの結果から長尺線材内で面内配向度の異なる領域が周期的に存在すると考えられる。

謝辞: 本研究は日本学術振興会の科研費(16H02334)の助成、及び、この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業の結果得られたものである。

### 参考文献

1. Inoue *et al.*, Physics Procedia 67 (2015) 903 – 907

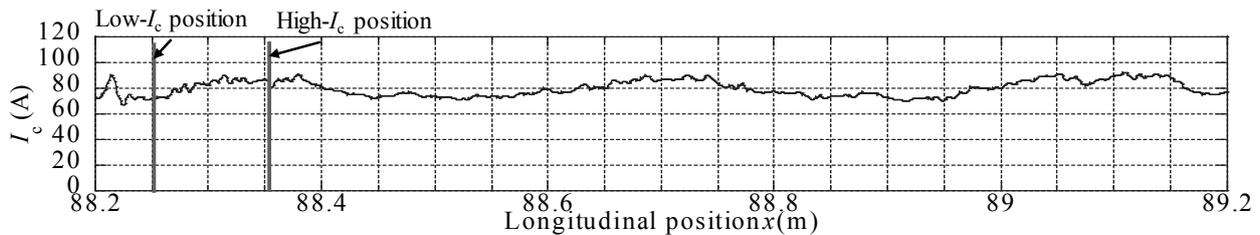


Fig. 1 Longitudinal distributions of local  $I_c$  in a EuBCO coated conductor at 77 K.

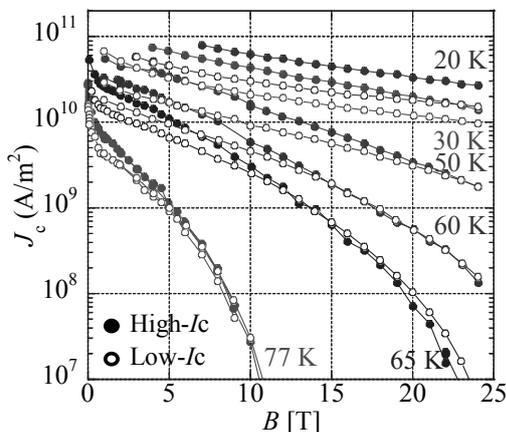


Fig. 2  $J_c$ - $B$ - $T$  characteristics at  $B//c$  for BHO doped EuBCO coated conductors using the High- and Low- $I_c$  position respectively.

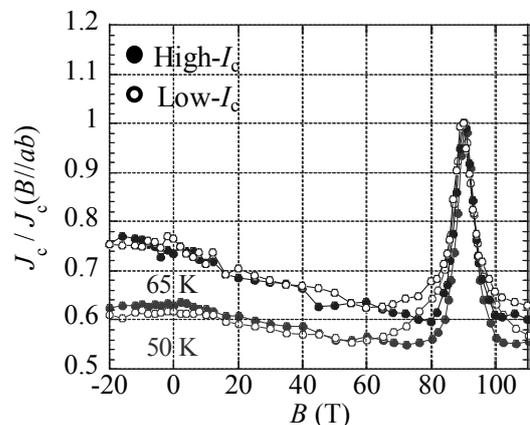


Fig. 3 Normalized  $J_c$ - $\theta$  characteristics at 3 T for BHO doped EuBCO coated conductors using the High- and Low- $I_c$  position respectively.