

ナノ組織制御による $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導線材の
磁場中超伝導特性に関する研究

佐藤 迪夫

目次

第一章 序論.....	1
1.1 緒言.....	1
1.2 超伝導体の基本性質.....	3
1.2.1 完全導電性.....	3
1.2.2 完全反磁性.....	6
1.2.3 磁束の量子化.....	6
1.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び超伝導特性.....	10
1.3.1 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び酸素量.....	11
1.3.2 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の酸素量と T_c の関係.....	13
1.3.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の酸素量と異方性の関係.....	15
1.3.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の RE を他の希土類で置換した際の諸特性.....	17
1.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体における磁束ピンニング.....	20
1.4.1 磁束ピンニング機構.....	21
1.4.2 磁束線の格子と弾性的性質.....	24
1.4.3 磁束クリープ.....	26
1.4.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の磁気相図.....	29
1.4.5 磁束ピンニングの種類.....	31
1.5 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の線材開発.....	37
1.5.1 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導線材のマグネット応用における問題.....	38
1.5.2 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導線材の磁束ピンニング点のサイズ及び磁束線との相関距離.....	40
1.5.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導線材の問題と構造.....	43
1.5.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導線材の現状.....	48
1.6 本研究の背景と目的及び構成.....	52
1.6.1 本研究の背景.....	52
1.6.2 本研究の目的.....	55
1.6.3 本論文の構成.....	55
参考文献.....	56
第二章 実験方法.....	65
2.1 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製方法.....	65
2.1.1 TFA-MOD 法の特徴.....	65
2.1.3 TFA-MOD 法を用いた REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材作製プロセス.....	68
2.2 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材のエピタキシャル成長.....	72
2.2.1 格子不整合性.....	73

目次

2.2.2	濡れ性.....	74
2.2.3	過飽和度.....	75
2.3	成膜基板.....	76
2.4	REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製方法.....	78
2.4.1	金属基板.....	78
2.4.2	塗布溶液.....	78
2.4.3	中間熱処理及び本焼成条件.....	80
2.4.3	酸素アニール条件.....	81
2.5	REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の評価方法.....	83
2.5.1	結晶構造評価(XRD: X-ray diffraction).....	83
2.5.2	微細構造観察(TEM: transmission electron microscope).....	87
2.5.3	薄膜表面の評価.....	88
2.5.4	超伝導特性評価.....	89
	参考文献.....	97
	第三章作製条件の違いが TFA-MOD 法 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の超伝導特性に及ぼす影響.....	99
3.1	緒言.....	99
3.2	様々な作製条件における異なる REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製.....	100
3.3	様々な作製条件の異なる REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性及び超伝導特性.....	101
3.3.1	REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性.....	101
3.3.2	REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の自己磁場臨界電流密度 $J_c^{s.f}$ 及び臨界温度 $T_{c,zero}$	106
3.3.3	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 及び (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場依存性.....	109
3.4	CeO ₂ バッファ層の面内配向性の違いが (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の超伝導特性に及ぼす影響.....	111
3.4.1	異なる面内配向性を有する CeO ₂ バッファ層上 (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製条件.....	111
3.4.2	CeO ₂ バッファ層の面内配向性が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響.....	112
3.4.3	CeO ₂ バッファ層の面内配向性が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響.....	114
3.4.3	CeO ₂ バッファ層の面内配向性が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性に及ぼす影響.....	114
3.5	異なる酸素アニール温度が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の超伝導特性に及ぼす影響.....	117
3.5.1	(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製及び酸素アニール条件.....	118
3.5.2	酸素アニール温度の異なる (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の不可逆磁場及び上部臨界磁場.....	119
3.5.3	酸素アニール温度が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の自己磁場 J_c 特性に及ぼす影響.....	121
3.5.4	酸素アニール温度が (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響.....	123

目次

3.5.5	酸素アニール温度が(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度磁場依存性に及ぼす影響.....	126
3.5.6	酸素アニール温度が(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J_c に及ぼす影響に関する考察.....	129
3.5.7	酸素アニール温度が(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性に及ぼす影響に関する考察.....	130
3.6	まとめ.....	133
	参考文献.....	136
第四章	サイズ及び密度制御した BaZrO ₃ ナノ粒子導入 Y _{0.77} Gd _{0.23} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の超伝導特性.....	138
4.1	緒言.....	138
4.2	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製.....	139
4.2.1	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性及び微細構造.....	140
4.2.2	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の臨界温度及び自己磁場 J_c 特性.....	144
4.2.3	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性.....	146
4.2.4	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性.....	147
4.2.5	BaZrO ₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の自己磁場及び磁場中 J_c 特性に及ぼす影響に関する考察.....	150
4.3	中間熱処理導入した BaZrO ₃ ナノ粒子添加量の異なる(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製.....	150
4.3.1	中間熱処理導入による BaZrO ₃ ナノ粒子の微細化における概念.....	154
4.3.2	BaZrO ₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製条件.....	155
4.3.3	BaZrO ₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性及び微細構造.....	157
4.3.4	BaZrO ₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の T_c 及び自己磁場 J_c 特性.....	159
4.3.5	BaZrO ₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性.....	160
4.3.6	BaZrO ₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性.....	162
4.3.7	中間熱処理による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の BaZrO ₃ ナノ粒子の微細化に関する考察.....	164
4.4	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製.....	167
4.4.1	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製条件.....	167
4.4.2	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の微細構造.....	169
4.4.3	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性及び自己磁場 J_c	170
4.4.4	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性.....	171

目次

4.4.5	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J _c の磁場印加角度依存性	172
4.4.6	薄層化技術による BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の BaZrO ₃ ナノ粒子の微細化メカニズム	174
4.4.7	中間熱処理導入による薄層化 BaZrO ₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の BaZrO ₃ ナノ粒子微細化メカニズム	175
4.5	まとめ	178
	参考文献	180
第五章	BaHfO ₃ ナノ粒子導入 Y _{0.77} Gd _{0.23} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の超伝導特性	182
5.1	緒言	182
5.2	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の作製	183
5.2.1	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の結晶性	186
5.2.2	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の微細構造	186
5.2.3	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の自己磁場 J _c 特性	188
5.2.4	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の T _c 特性	190
5.2.5	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J _c 特性	193
5.2.5	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の J _c の磁場印加角度依存性	193
5.2.6	ナノ粒子のサイズと磁束のサイズの関係	196
5.2.6	BaHfO ₃ 添加(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁束クリープ特性	198
5.3	磁束クリープを考慮したナノ粒子導入(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中 J _c の解析手法	199
5.4	まとめ	202
	参考文献	204
第六章	総括	206
	謝辞	212
	研究業績	214

第一章

序論

1.1 緒言

超伝導現象が発見される前、絶対温度まで金属を冷やした場合、電気抵抗がどのようになるかについて多く議論されていた[1]。ドイツの物理学者である Drude は、熱振動がなくなるため電気抵抗はゼロになると考えていた。この考えに対して Onnes は基本的に支持していたが、試料内部に不純物があると電気抵抗はゼロにならないと考えていた。一方、イギリスの物理学者である Kelvin 卿は、電子さえも動けなくなるため電気抵抗は無限大になると考えていた。図 1.1 にそれぞれの考えにおける金属の電気抵抗の低温における挙動を示す。その後、Onnes によって高純度の水銀 (Hg) で電気抵抗がゼロとなることが発見され、今日まで多くの研究者が様々な超伝導物質を発見してきた。本節では、今日までに発見された超伝導物質や基本特性について述べる。

金属中を電流が電気抵抗なく流れる現象「超伝導」は、オランダ・ライデン大学の H. Kamerlingh-Onnes により、1911 年に水銀 (Hg) で超伝導転移温度 (T_c : critical temperature) が 4.2 K であることが発見された[2]。その後、新たな超伝導体の探索が盛んに行われ、Al ($T_c = 1.2$ K)、Pb ($T_c = 7.2$ K)、Nb ($T_c = 9.2$ K)、Sn ($T_c = 3.7$ K)、Tl ($T_c = 2.4$ K) など多くの単元素金属で超伝導になることが確認された[3]。常圧下における単元素超伝導体では、Nb が最も高い T_c を示したが、10 K を超えることがなかった。

その後、超伝導体の探査が続けられ単元素超伝導体だけでなく金属間化合物(A15 型合金)においても発見された。図 1.2 に様々な超伝導体の発見年代と T_c の関係を示す。1930 年代になると、単元素超伝導体で超えることのなかった、10 K 以上の超伝導体 NbC ($T_c = 10.5$ K) が発見され、1954 年に Nb₃Sn ($T_c = 18$ K)[4]、1973 年に Nb₃Ge ($T_c = 23.2$ K)[5]が発見された。

1911 年の Hg による超伝導現象の発見以降、超伝導現象に関する理論の構築には半世紀近く費やされた。1957 年に米国イリノイ大学の物理学者である Bardeen、Cooper、Schrieffer によって超伝導現象メカニズムに関する微視的理論を提唱した[6]。これは、3 人の名前の頭文字から BCS 理論と呼ばれており、これによると T_c の限度は、30~40 K とする「BCS の壁」が存在しており、実際にこの理論の発表以降 30 年近くこの壁が破られることがなかった。

超伝導機構が解明されたことで、より高い T_c を示す超伝導体の探索が盛んに行われるようになった。1964 年に単元素金属や金属間化合物ではない、酸化物超伝導体 SrTiO₃ ($T_c = 0.6$ K)が発見された[7]。そして、1986 年に J. G. Bednorz と K. A. Müller によって T_c が 30 K 級の銅酸化物超伝導体 La_{2-x}Ba_xCuO₄ が発見された[8]。また、同年には La_{2-x}Ba_xCuO₄ 超伝導体の Ba サイトを Sr で置換させることで $T_c = 37$ K まで上昇することが発見された[9]。さらに翌年の 1987 年には、C. W. Chu らによって Y-Ba-Cu-O 系銅酸化物超伝導体が液体窒素 (N₂) 温度 77 K 以上の $T_c = 92$ K を示すことが発見された[10]。この発見により、コスト面で問題と

なっていた高価な液体ヘリウム (He)を用いることなく安価な液体 N_2 で超伝導状態を維持することができた。そのため、大学、研究機関及び企業が超伝導分野に参入し、超伝導の研究が加速した。そして多くの銅酸化物系超伝導体が発見された。1987年に Caen 大学の Ravean と青山学院大学の J. Akimitsu のグループにより非希土類系酸化物超伝導体 $Bi_2Sr_2CuO_y$ が発見され、さらに金属材料技術研究所の H. Maeda らによって 100 K 超の T_c を有する Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体が発見された[11]。翌年 1988 年には、 $T_c = 125$ K を示す Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体が発見され[12]、1993 年には、 $T_c = 138$ K を示す Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体が発見された[13]。これら液体 N_2 温度を超える T_c を有する超伝導体を単元素及び金属間化合物超伝導体と区別する意味で、高温超伝導体 (HTS: High Temperature Superconductors)と呼ぶ。さらに、2001年に J. Akimitsu らのグループによって MgB_2 が金属間化合物超伝導体として最も高い $T_c = 39$ K を示すことが発見された[14]。2006年には、磁性物質である鉄 (Fe)を含む鉄系超伝導体 $LaFePO$ が東京工業大学の H. Hosono らのグループによって発見され[15]、2008年には同グループにおいて、ドーピングにより更に高い T_c を有する $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ ($T_c = 26$ K)が発見された[16]。その後、La を Pr[17, 18]、Sm[17, 19] などの他の希土類元素に置換され、50K 級の T_c を示した。鉄系超伝導体は、同酸化物超伝導体に比べて T_c は劣るが、多彩な結晶構造、電子相図があるためより高い T_c の探索や新たな超伝導発現メカニズムの解明、応用に向けた研究が盛んに行われている[20]。

新たな超伝導体としてドイツのマックス・プランク研究所の M. Erements と A. Drozdov らが $T_c = 203$ K を示す硫化水素 H_3S を発見した[21, 22]。これまでの高温超伝導体とは異なる物質で確認され、今後、鉄系超伝導体と同様に水素化合物の超伝導発現メカニズムなどの研究が進められると考えられる。

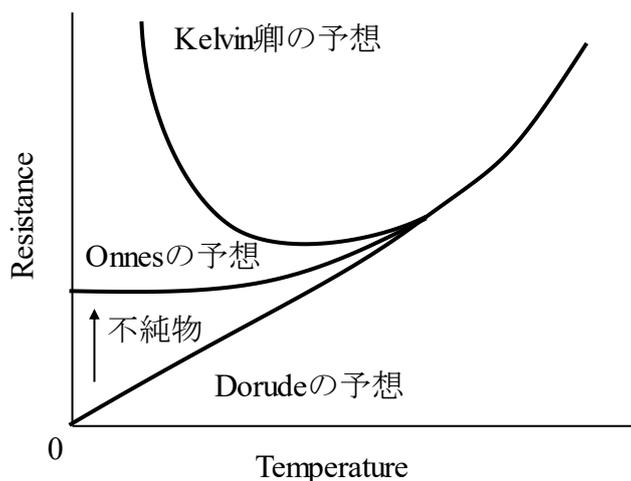


図 1.1 超伝導発見以前における絶対零度での金属の電気抵抗の予想[1].

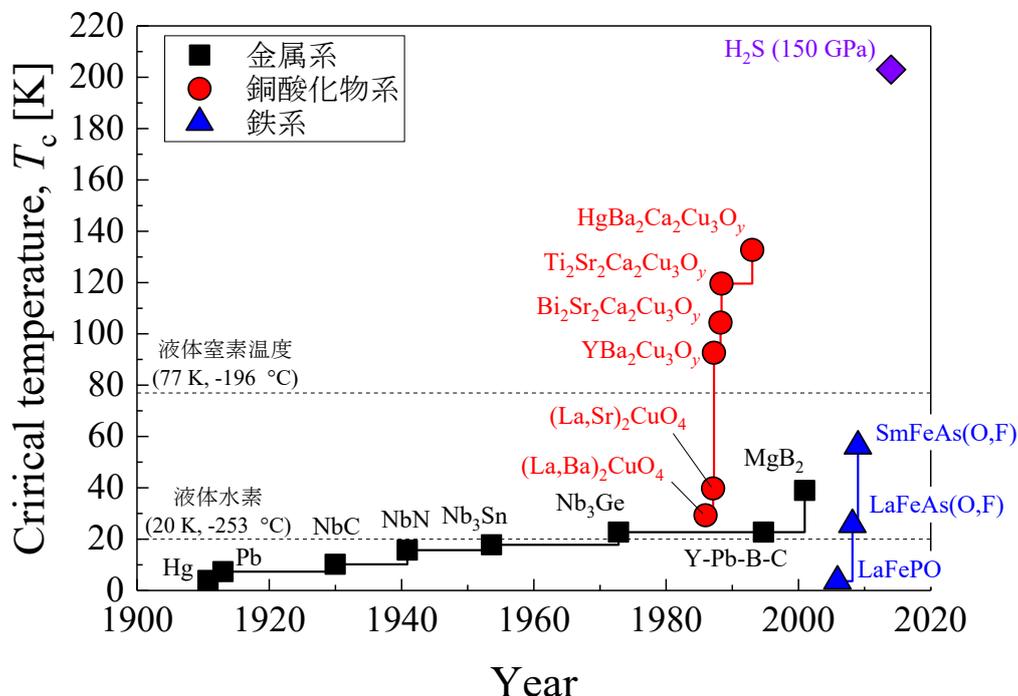


図 1.2 様々な超伝導材料の超伝導転移温度上昇の歴史。

1.2 超伝導体の基本性質

超伝導体の最も代表的な性質として、超伝導体を冷却するとある温度で突然電気抵抗率がゼロになることである。この温度を転移温度(transition temperature)もしくは臨界温度(critical temperature)と呼び、 T_c と表記する。その他にも、以下の4つが超伝導材料の基本的な性質として挙げられる。

- 1) 完全導電性
- 2) 完全反磁性 (マイスナー効果)
- 3) 磁束の量子化
- 4) Josephson 効果

本節ではこれらの超伝導体の基本的性質について説明する。

1.2.1 完全導電性

超伝導体は上述したように T_c 以下において直流電気抵抗率が図 1.3(a)に示すようにゼロになる。この超伝導状態では、超伝導体に電流を流しても電圧降下は発生しない。実際に、図 1.3(b)に示す超伝導体のリングを流れる電流が減少しない永久電流の実験から検証されている。

超伝導体は永久電流の実験からも確認されているように電気抵抗率がゼロであるため電流を電圧降下なしに流すことができる。しかしながら、超伝導体に流すことのできる電流の上限があり、この上限を臨界電流 (I_c : critical current)、と呼ぶ。このときの単位断面積あたりに流すことのできる電流値を臨界電流密度(J_c : critical current density)と呼ぶ。この I_c 以上の電流を流すと超伝導状態から常伝導状態に転移する。

BCS 理論によれば、 T_c 以下の超伝導状態において電気伝導の媒体となる 2 つの電子間にフォノン(格子振動を量子化したもの)を媒介とした引力が働き、2 つの電子が一对(Cooper 対)となって運動する。図 1.4 に Cooper 対の形成の概略図を示す。格子振動をしている正電荷を帯びたイオンの中に、負電荷を帯びた電子が飛び込んだ時(図 1.4 (a))、結晶内のある領域を電子が通過すると、周囲の正電荷を帯びたイオンが引き寄せられる(図 1.4 (b))。引き寄せられたイオンによって相対的に正に偏った領域が生じる(図 1.4 (c))。同領域に後方から電子が近づき、引き寄せられることで 2 つの電子間に引力が作用し Cooper 対が形成される(図 1.4 (d))。Cooper 対のように電子が対を形成している場合、Fermi 粒子で存在する電子が Bose 粒子として振る舞う。図 1.5 に Fermi 粒子及び Bose 粒子のエネルギー準位の概略図を示す。Fermi 粒子は、スピン角運動量の大きさが半整数倍の量子力学的粒子であり、一つのエネルギー準位では 2 個の粒子しか存在できない。一方、Bose 粒子では、電気伝導に寄与する粒子がすべて最低エネルギー準位に入る。この最低エネルギー準位に入る状態を Bose-Einstein 凝縮と呼ぶ。これによりエネルギー損失なく運動可能となり、電気抵抗ゼロで電流を流すことが可能となる。

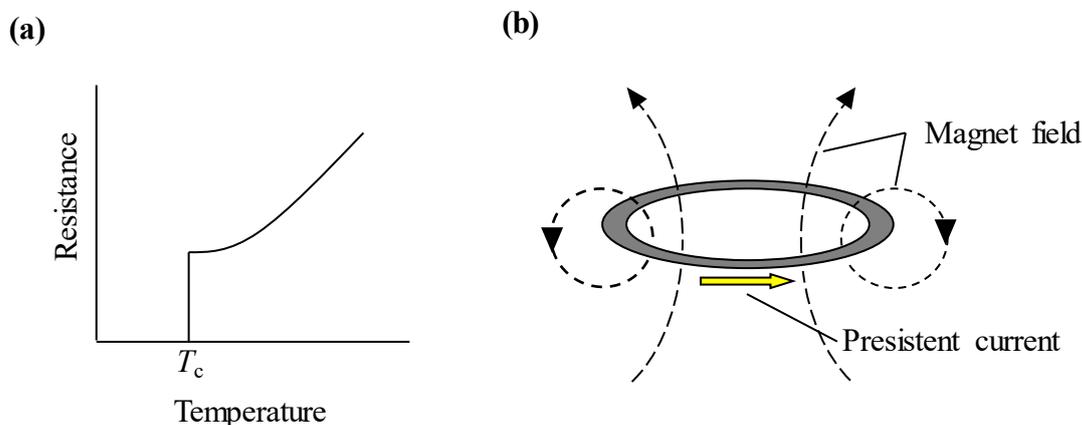


図 1.3 (a)超伝導体における直流抵抗の温度依存性, (b)永久電流測定の概略図.

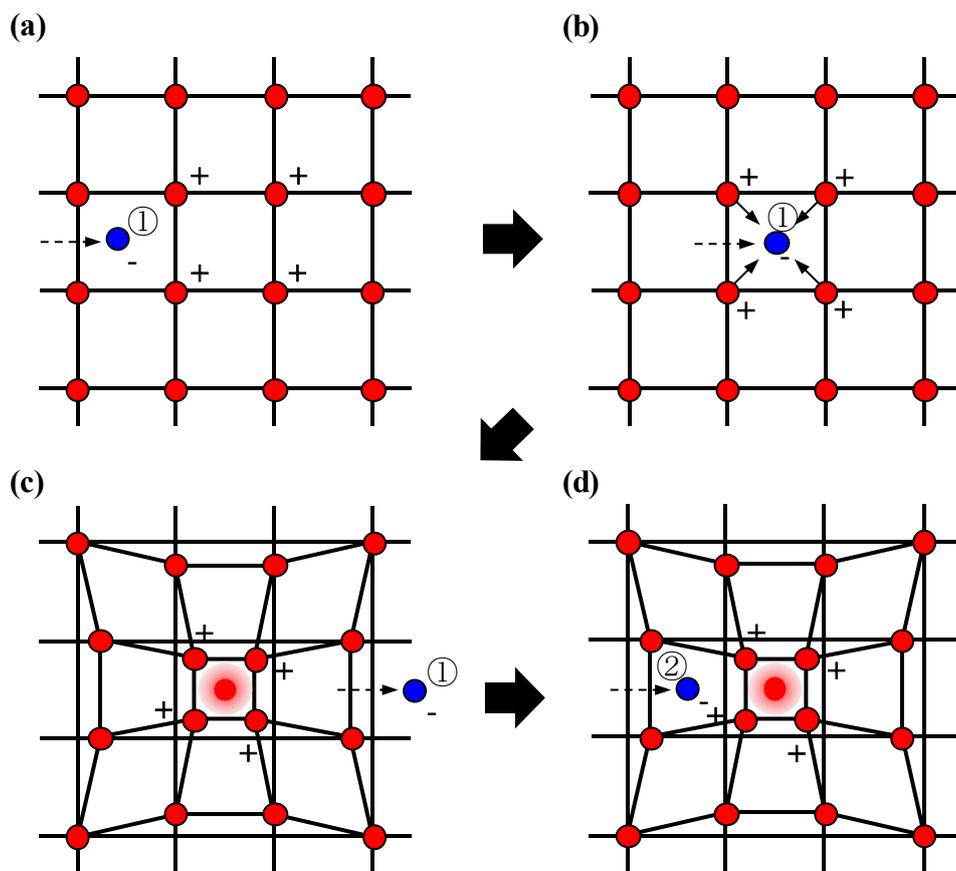


図 1.4 クーパー対形成の概略図.

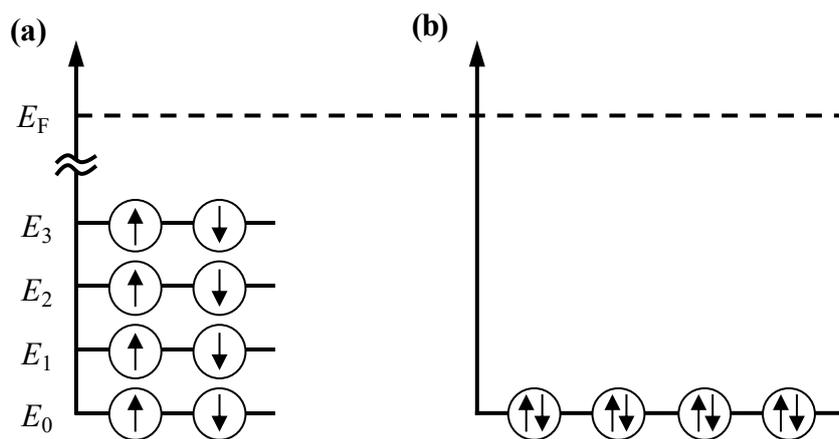


図 1.5 Fermi 粒子と Bose 粒子のエネルギー準位の分布.

1.2.2 完全反磁性

Meissner と Ochsenfeld は、超伝導体の磁氣的性質について実験を行ったところ、磁場中で超伝導体内の内部から磁束が完全に排除される性質を発見した[23]。この性質は、完全反磁性であり、発見者の名前からマイスナーオクセンフェルド効果 (単にマイスナー効果と呼ぶ)と呼ばれている。

超伝導体は超伝導体内部から完全に磁場を排除するが、完全導電体は試料内部の磁場状態を常に保存しようとする。ここで完全導電体内部での磁束状態をファラデーの誘導法則とオームの法則より

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\rho \cdot \text{rot} J \quad (1.1)$$

を得る。ここで E 、 B 、 J 及び ρ は試料内部の電場、磁束密度、電流密度及び抵抗率である。完全導電体は $\rho = 0$ であるので、内部の磁場は常に保存されることを意味する。図 1.6 に完全導電体と超伝導体の磁氣的振る舞いを示す。図 1.6(a)-(b)に示すように印加磁場の無い状態で T_c 以下まで冷却した後、磁場を印加し、印加磁場を取り除いた場合、試料内部の状態を保つ完全導電体と磁場の侵入を許さない超伝導体はいずれも試料内部には磁場がない状態である。一方、磁場を印加してから T_c 以下まで冷却した場合、完全導電体と超伝導体では異なる磁氣的振る舞いを示す。図 1.6(e)-(g)に示すように、完全導電体は冷やした状態でも試料内部の磁場が保存され、印加磁場を取り除いても試料内部に磁場が存在する。一方、図 1.6(h)-(j)に示すように、超伝導体は T_c 以下まで冷却した場合、印加した磁場が排除される。

1.2.3 磁束の量子化

超伝導体は、磁氣的性質の違いから第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体に分けられる。第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体の磁化 M と磁場 H の関係を図 1.7 に示す。図 1.7(a)に示すように第 1 種超伝導体は、臨界磁場 H_c 以下までは完全反磁性であるマイスナー状態であるが、 H_c 以上になると超伝導体内部に磁束が侵入し超伝導状態が破壊され常伝導状態となる。一方、第 2 種超伝導体は図 1.7(b)に示すように下部臨界磁場(H_{c1} : lower critical field)と上部臨界磁場(H_{c2} : upper critical field)の間で異なる磁氣的振る舞いを示す。 H_{c1} までは、第 1 種超伝導体と同様にマイスナー状態であるが、 H_{c1} と H_{c2} の間では一部が常伝導状態となり磁束の侵入を許す。この中間状態を混合状態(mixed state)もしくは磁束状態(vortex state)と呼ぶ。 H_{c2} 以上になると第 1 種超伝導体と同様に超伝導状態が破壊され常伝導状態となる。混合状態では、超伝導体内に侵入する磁束は量子化されており、これを磁束量子と呼ぶ。この量子化磁束 ϕ

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ [Wb]} \quad (1.2)$$

で表されるここで、 h はプランク定数、 e は電子の電荷である。量子化磁束は 1961 年に B.

S. Deaver[24]と M. Nabauer[25]によって観測された。

第1種超伝導体及び第2種超伝導体における温度に対する H_{c1} 及び H_{c2} の相図を図1.8(a)、(b)に示す。第1種超伝導体及び第2種超伝導体の H_c 、 H_{c1} 及び H_{c2} は温度上昇とともに経験的に

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.3)$$

のように減少し、 $T = T_c$ でゼロとなる。図1.8に示すように第2種超伝導体は第1種超伝導体の H_c 比べ H_{c2} が高く、高磁場まで超伝導状態を示す。表1.1に代表的な第2種超伝導体の諸物性を示す。表より、銅酸化物系超伝導体の代表的な材料の $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)はNbや Nb_3Sn に比べて臨界磁場が数十倍から数百倍以上高いことがわかる。また、 T_c の比較的近い $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ に比べても3倍以上高いことがわかる。そのため、YBCO超伝導体は高磁場応用として非常に期待される材料として注目されている。

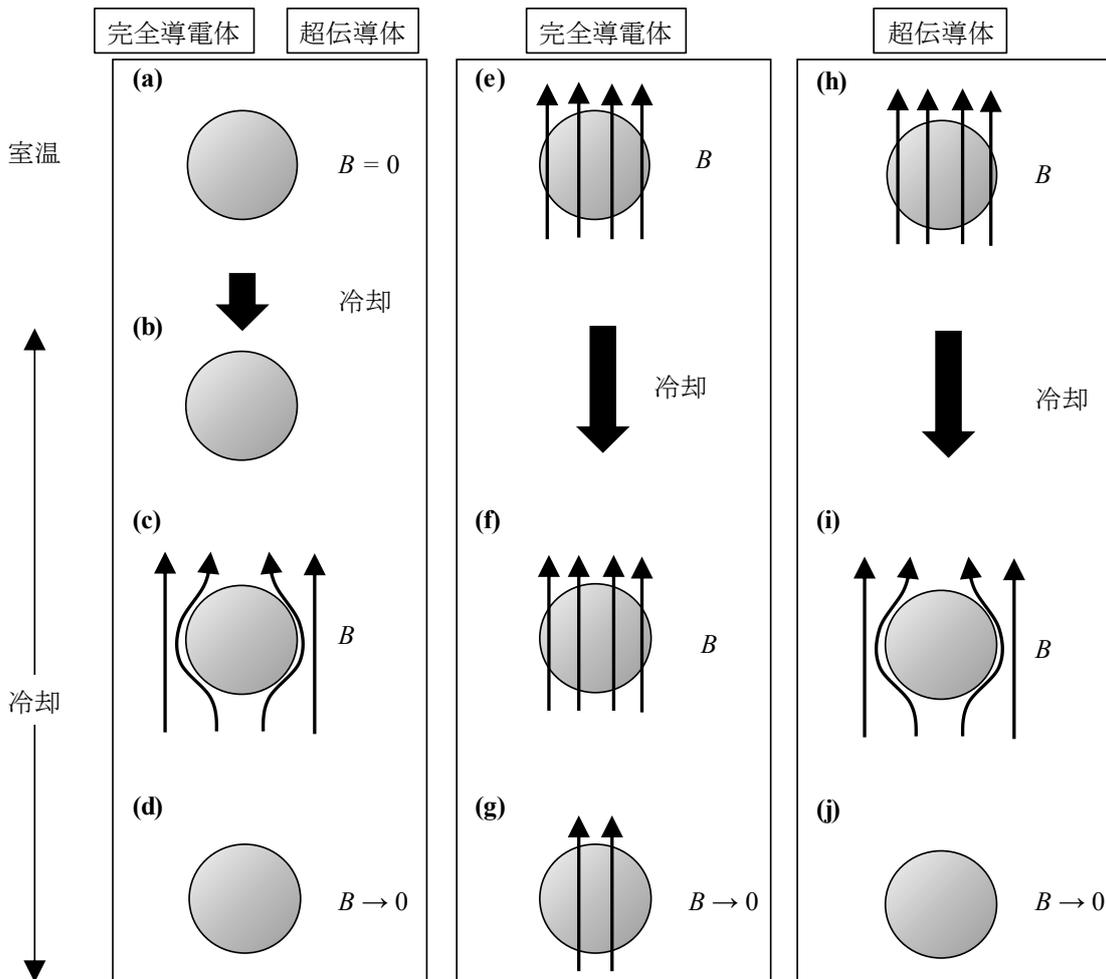


図1.6 完全導電体と超伝導体の磁氣的振る舞い. (a)-(d) 冷却した状態で完全導電体及び超伝導体に磁場を印加した場合, (e)-(g)完全導電体に磁場を印加した後に冷却し印加磁場をゼロにした場合, (h)-(j) 超伝導体に磁場を印加した後に冷却し印加磁場をゼロにした場合.

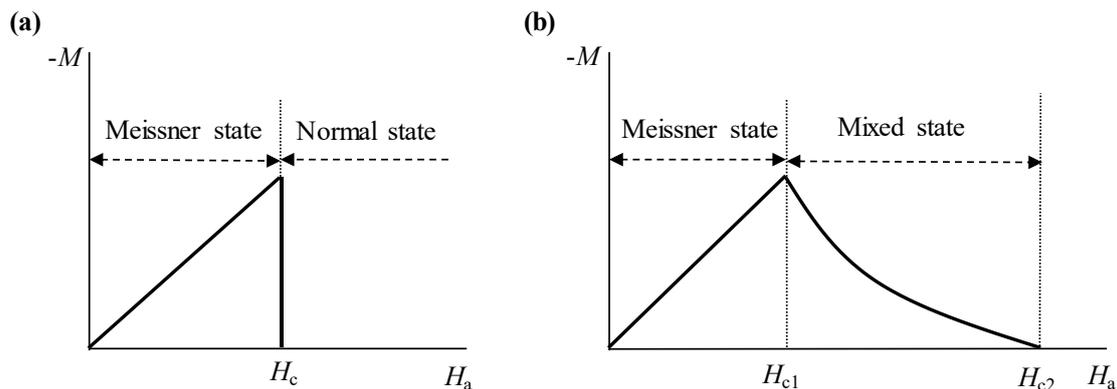


図 1.7 (a)第 1 種超伝導体, (b)第 2 種超伝導体の M - H 曲線.

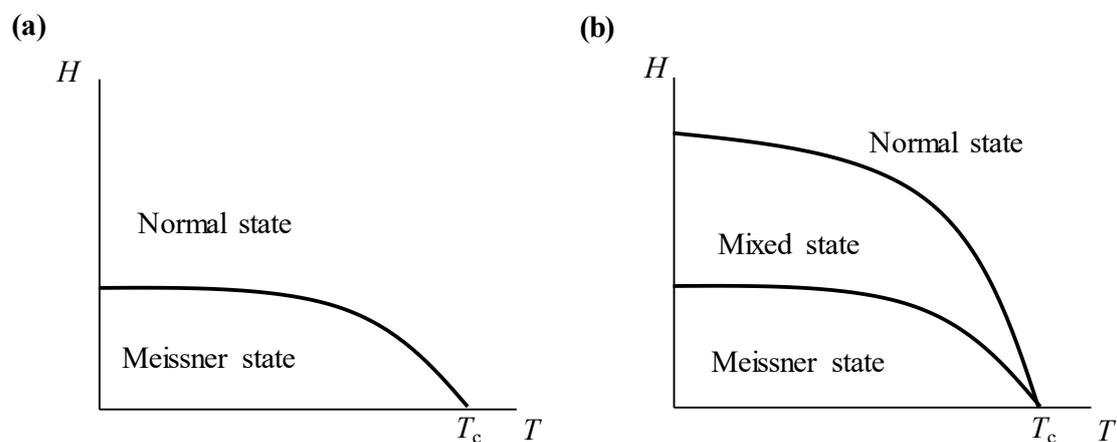


図 1.8 (a)第 1 種超伝導体, (b)第 2 種超伝導体の H - T 曲線.

表 1.1 第 2 種超伝導体の諸物性[25, 26].

material	T_c [K]	$\mu_0 H_{c1}$ [T]	$\mu_0 H_{c2}$ [T]	ξ [nm]	λ [nm]
Nb	9.25	0.06	0.4	39	31.5
Nb ₃ Sn	18	0.01	29	≈ 3	170
Nb _{1-x} Ti _x ($x \sim 0.6$)	10.4	0.015	12	5.2	210
(La _{1-x} Sr) ₂ CuO ₄	38	0.007 ($\parallel ab$)	125 ($\parallel ab$)	3.2 (ξ_{ab})	80 (λ_{ab})
($x = 0.75$)		0.03 ($\parallel c$)	24 ($\parallel c$)	0.27 (ξ_c)	400 (λ_c)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ($\delta \sim 0$)	93	0.025 ($\parallel ab$)	350 ($\parallel ab$)	2.1 (ξ_{ab})	141.5 (λ_{ab})
		0.085 ($\parallel c$)	72 ($\parallel c$)	0.4 (ξ_c)	>700 (λ_c)
BiSr ₂ CaCu ₂ O ₈	85	0.085 ($\parallel c$)	533 ($\parallel ab$)	3.8 (ξ_{ab})	300 (λ_{ab})
			22 ($\parallel c$)	0.17 (ξ_c)	10 ⁵ (λ_c)

注: ξ 及び λ はそれぞれコヒーレンス長, 磁場侵入長を表している. 結晶構造に対する異方性がある場合に対して, 添え字で結晶軸方位を示した. 同様に, 磁氣的異方性がある物質は, ()内に磁場の印加方向を示した.

1.2.4 Josephson 効果

図 1.9 のように 2 つの超伝導体 A、B の間に十分に薄い (<2 nm) 絶縁体を接合し、直流ジョセフソン効果(Josephson effect)[27]と呼ばれる巨視的量子効果が生じる。直流効果は電子対(クーパー対)が障壁をトンネルし接合両端に電圧を生じることなく電流を流すことが出来る。ジョセフソン効果には

$$J=J_0\sin\theta \tag{1.4}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t}=\frac{2e}{h}V \tag{1.5}$$

という 2 つの基本式で表される。ここで、 J は絶縁体を通して流れる電流密度、 J_0 は定数、 θ は領域 A、B 内の超伝導電子の位相差、 V は A と B の間の電圧を表す。

図 1.10 にジョセフソントンネル接合の電流電圧特性を示す。一定の臨界値 I_c までは電気抵抗がゼロであるが、より大きな電流になると有限電圧状態へとジャンプする。また、接合部を流れる電流を減少させると最初は抵抗をしながら電圧が減少していくが、電圧が $2\Delta/e$ に達すると電流は急激に減少しその値はゼロになる。これはエネルギーギャップのために超伝導間で電子トンネルが許されないからである。そして、この状態ではゼロになるまで続き、図 1.10 に示すようなヒステリシスを描く。これは、消費電力の小さなスイッチング素子が作れる可能性を示しており、電子デバイスの分野では、超高速スイッチとしての応用が期待されている。

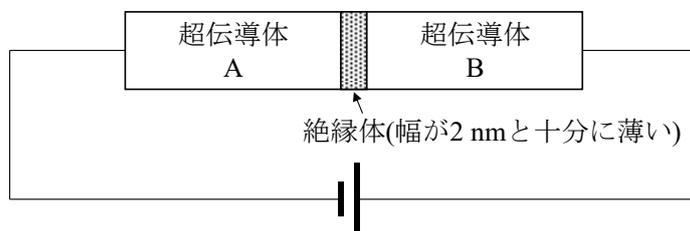


図 1.9 ジョセフソン接合の概略図.

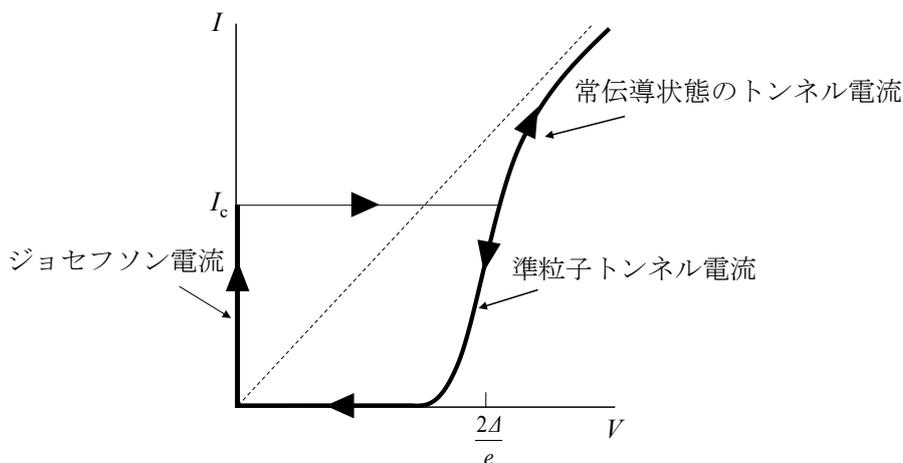


図 1.10 ジョセフソン接合の電流電圧特性.

1.3 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び超伝導特性

銅酸化物超伝導体 REBa₂Cu₃O_{7-δ} (REBCO: RE = Rare earth)は、液体 N₂ 温度を超える T_c を示す超伝導材料である。従来の金属系超伝導体に比べて冷媒に液体 He を使用しないため、これまで問題となっていたコスト面の解決につながると考えられている。

銅酸化物超伝導体は、絶縁層(ブロック層)と超伝導層が積層した構造をしている。図 1.11 に銅酸化物系超伝導体に使われている元素と積層構造の概略図を示す[28]。図 1.11(a)から分かるように多くの元素が超伝導現象の発現に寄与することが確認されている。ここで、いくつかの元素を A、B、M などでは分類しているのは、図 1.11(b)に示す銅酸化物超伝導体の積層構造の層を示しており、化学式の一般形である M_mA₂B_{n-1}Cu_nO_y (m = 0, 1 : n = 1, 2, 3, …)に対応する。ここで、元素 M に着目すると多くの元素に置換することができる。そのため、元素 M を置換することで多様な超伝導特性を示す。そこで本節では多くの銅酸化物超伝導体の中でも、T_c が液体 N₂ 温度を超える REBCO 超伝導体の

- 1) 結晶構造と酸素量の関係
- 2) 酸素量と T_c の関係
- 3) 酸素量と異方性の関係
- 4) 他の希土類で置換した際の超伝導特性について述べる。

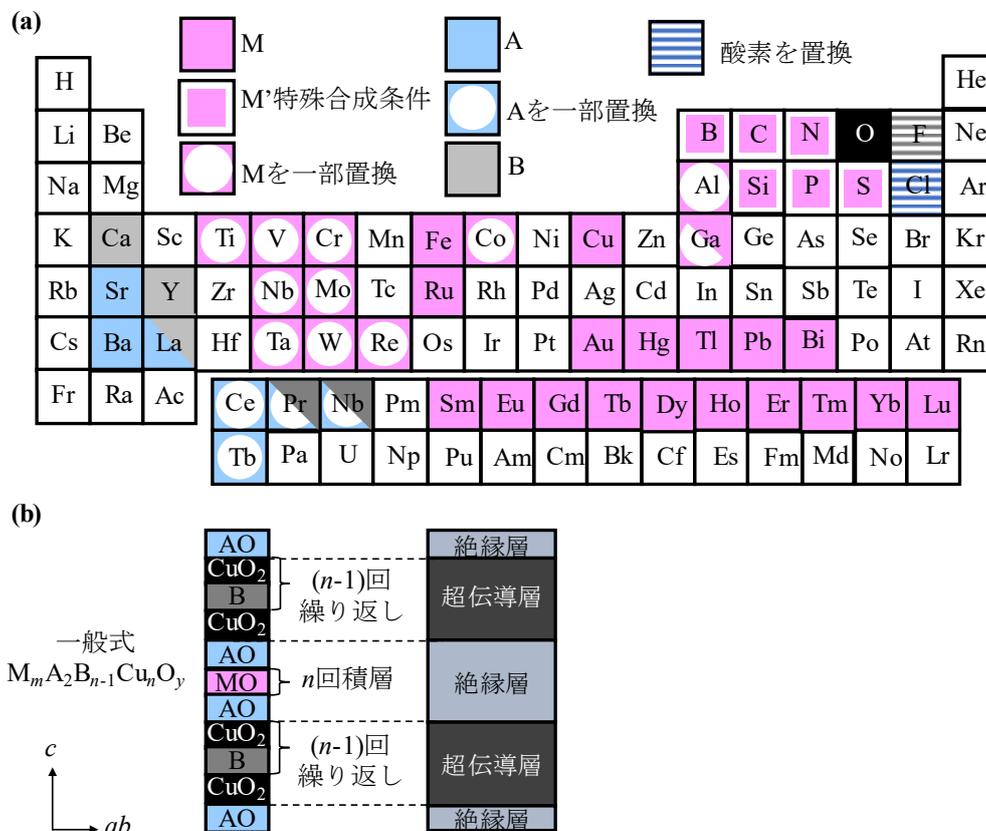


図 1.11 (a)銅酸化物超伝導体に使われる元素, (b)化学組成との対応した積層構造の概略図[28].

1.3.1 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び酸素量

銅酸化物超伝導体は、図 1.12 に示すペロブスカイト構造を基本とした結晶構造を有している。ペロブスカイト構造は ABO_3 と化学式で表すことができる。ここで A、B は金属元素である。立方体形の中心に金属元素 A、各頂点に金属元素 B があり、A を中心に酸素が各面心に存在する。酸素と金属 B から成る BO_6 八面体の向きは、金属元素 A との相互作用で容易に歪みやすく、正方晶や斜方晶に相転移する物質が多く発見されている。ペロブスカイト構造を有した材料には、超伝導材料だけでなく熱電材料、太陽電池などにも応用されており非常に興味深い結晶構造である。

銅酸化物系超伝導体の一つである REBCO 超伝導体の結晶構造を図 1.13 に示す。超伝導発現を担う $Cu(II)O_2$ 面の上に RE 原子層が存在し、2 枚の BaO 面の間には $Cu(I)O$ 面がある。この $Cu(I)O$ 面は、酸素の出入りが起こり、 $\delta = 0$ では図 1.13(a) に示すように O が一方向に規則的に並び、 $Cu(I)O$ -chain と呼ばれる鎖型の構造を示す。このときの結晶系は斜方晶 (orthorhombic) である。一方、 $\delta = 1$ では図 1.13(b) に示すように $Cu(I)O$ -chain における O がすべて抜け結晶系が正方晶 (tetragonal) となる。これにより REBCO 結晶構造は酸素量の変化に伴い格子定数が変化する。図 1.13 に REBCO 超伝導体の代表的な $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 超伝導体における酸素量に対する格子定数の関係を示す。図 1.14(a) に a 軸長及び b 軸長、図 1.14(b) に c 軸長を示している [29]。 $\delta = 1$ から $\delta = 0$ と酸素量が増加するにつれて a 軸長は長くなり、 b 軸長は短くなっていくことが分かる。一方、 c 軸長は酸素量が増加するにつれて $Cu(I)O$ -chain に酸素が入り、その上下にある BaO 面が引き合うため短くなる。

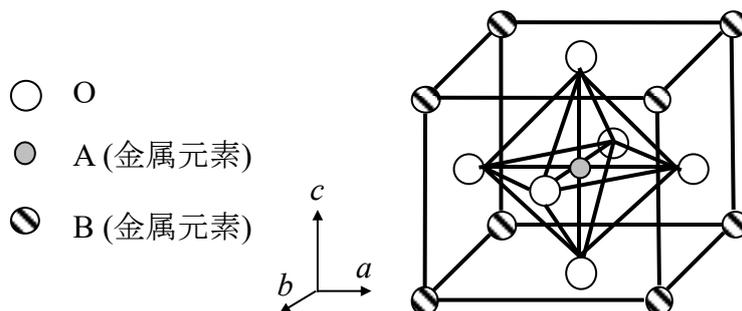


図 1.12 ペロブスカイト構造.

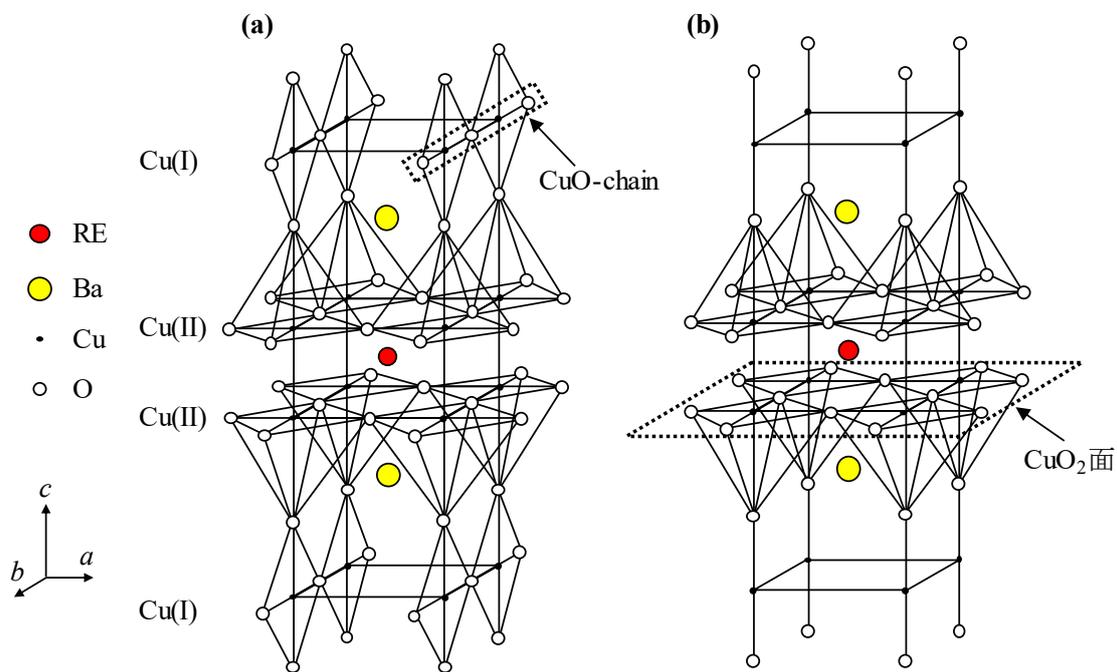


図 1.13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造. (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 1$.

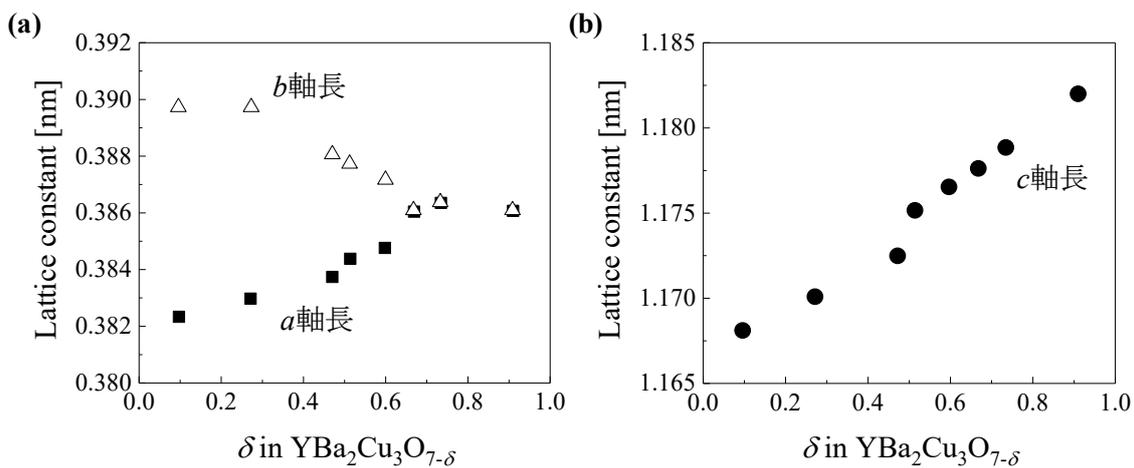


図 1.14 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導バルク体の酸素量 δ に対する(a) a, b 軸長及び(b) c 軸長の変化[29].

1.3.2 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体の酸素量と T_c の関係

図 1.15 に銅酸化物超伝導体である REBCO 超伝導体のキャリア濃度に対する T_c との関係図を示す[30]。ここでのキャリアは、ホールであり不定比性である酸素量によって Cu 価数が増えることで決まる。図に示すように T_c が最も高いキャリア濃度を最適ドーピングと呼ぶ。一方、最適ドーピングより低いキャリア濃度をアンダードーピング、高いキャリア濃度をオーバードーピングと呼ぶ。

図 1.16 に YBCO の酸素量 δ に対する T_c 及びネール温度(T_N)の関係を示す[31, 32]。ここで、 T_N は反強磁性体から常磁性体に転移する温度である。酸素量が増加するにつれて T_N が減少して反強磁性相が消失し、 T_c が増加することがわかる。この T_c の増加は単調なものではなく、60 K 付近と 90 K 付近に平らな領域(プラトー)が存在し、これは Cu(I)O-chain での酸素の入り方によって決定されると考えられている。90 K 相は図 1.13(a)に示したように理想的な結晶構造($\delta \cong 0$)となっており Cu(I)O-chain となっている。一方、60 K 相における理想化した構造は Cu(I)O-chain と Cu が交互に配列した状態と考えられている。

図 1.16 に示したよう T_c は酸素量に大きく依存していることがわかる。そのため、REBCO の酸素制御は、REBCO 線材の実用化には重要なプロセスと言える。一般的に、REBCO 結晶中における酸素量は熱処理時における温度及び酸素分圧によって決定される。図 1.17 に REBCO 超伝導体の中で代表的な YBCO における温度、酸素分圧に対する酸素量を示す。図から分かるように、一定の酸素分圧化においても温度を変化させることで幅広く酸素量の制御が可能である。同様に一定の温度においても酸素分圧を制御することで酸素量の制御が可能であることがわかる。また、YBCO ではなく異なる REBCO 超伝導体の場合(RE = Gd, Sm など)、例えば SmBCO や GdBCO に対する熱処理条件が大きく変わってくるためそれぞれの REBCO 材料における最適酸素量の制御が重要である。

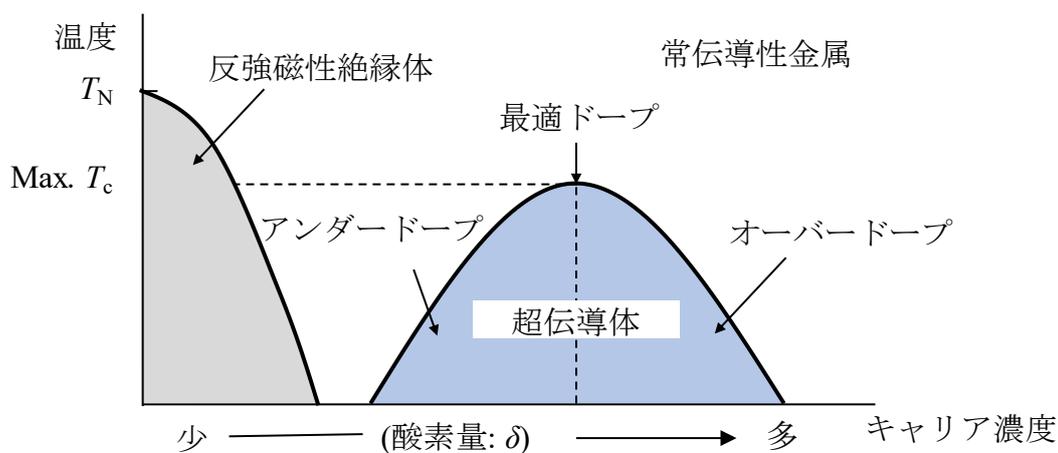


図 1.15 REBCO 超伝導体におけるキャリア濃度と T_c との関係[30].

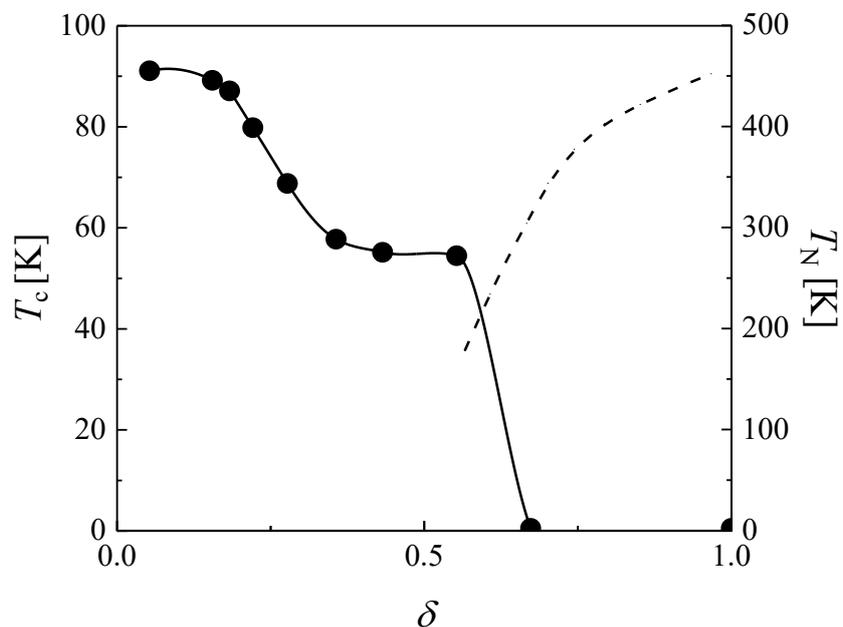


図 1.16 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導バルク体の酸素量 δ に対する T_c 及び T_N の関係[31, 32].

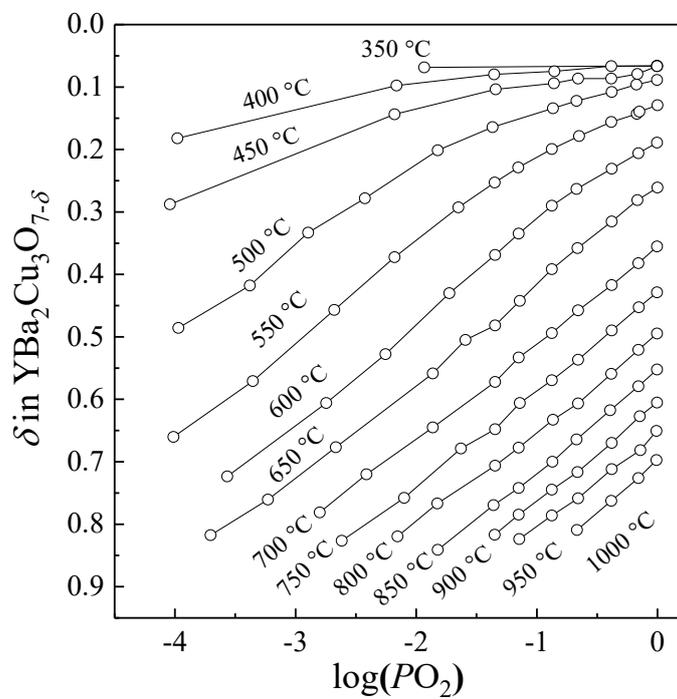


図 1.17 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導バルク体の酸素量 δ と酸素分圧 ($P(O_2)$), 熱処理温度 (T) の関係[33].

本研究では、REBCO 薄膜作製方法の一つである TFA-MOD (Trifluoroacetate-Metal Organic Deposition)法を用いて YBCO の Y を Gd、Sm に一部置換した(Y,Gd)BCO 及び(Y,Sm)BCO を作製した。そのため、(Y,Gd)BCO 超伝導体の酸素アニール条件の把握は極めて重要である。図 1.18 に様々な REBCO 超伝導体における T_c の酸素アニール温度依存性を示す。いずれの REBCO 超伝導体も酸素アニール温度で T_c が変化することが分かる。例えば、YBCO においては酸素アニール温度が増加するにつれて T_c が向上し、約 500 °C で最も高い T_c を示す。一方、GdBCO は、酸素アニール温度が約 200 °C で最も高い T_c を示し、温度の増加とともに T_c が減少していることが分かる。

1.3.3 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の酸素量と異方性の関係

銅酸化物超伝導体は図 1.13 に示すように層状構造となっており、異方的な結晶構造を有している。CuO₂ 面とブロック層が交互に積層した構造に起因した、電気的・磁氣的異方性が存在する。特に、磁場中特性において c 軸方向及び ab 面方向のコヒーレンス長の長さの違いによる異方性が磁場応用上、大きな問題となっている。一般的に異方性を表すパラメータ γ は、

$$\gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \sqrt{\frac{m_c^*}{m_{ab}^*}} \quad (1.6)$$

と与えられる。ここで、 λ_c 、 λ_{ab} 及び ξ_c 、 ξ_{ab} は磁場侵入長及びコヒーレンス長を示したもので、添え字は結晶軸方位を示している。 m_c^* 及び m_{ab}^* はそれぞれの方向を動く超伝導電子の有効質量である。

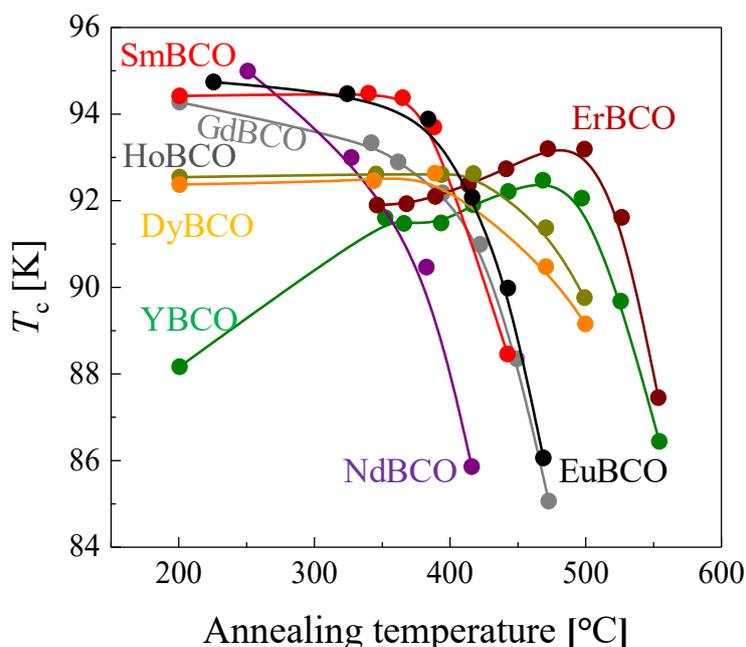


図 1.18 REBCO 超伝導バルク体の T_c の酸素アニール温度依存性[34].

図 1.19 に代表的な銅酸化物超伝導体の $\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$ 面間隔(d)と電氣的磁氣的異方性パラメータ(γ^2)の関係を示す。 γ^2 は材料により 10 から 10^6 と幅広く変化し、図中の破線に示すようにほぼ一直線に $\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$ 面間隔と γ^2 は指数関数的に変化することが分かる。また、いずれの材料もキャリアの増加に伴い γ^2 は低下していることがわかる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超伝導体に比べて YBCO は極めて γ^2 が低いことから等方的な材料であることが分かる。また、磁場応用上重要なパラメータの一つである不可逆磁場と γ^2 の関係を図 1.19 に示す。ここで、 t は T_c で測定温度を規格化したものである。YBCO は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)系や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 系に比べて高い不可逆磁場を示しており、同一材料系で比較するとキャリアの増加に伴い (γ^2 の低下に伴い)不可逆磁場が増加している。従って、発電機や電力貯蔵装置である SMES (superconducting magnetic energy storage)、診断装置である MRI (magnetic resonance imaging) といった磁場応用ではアンダードーピングではなくオーバードーピングにすることが重要である。

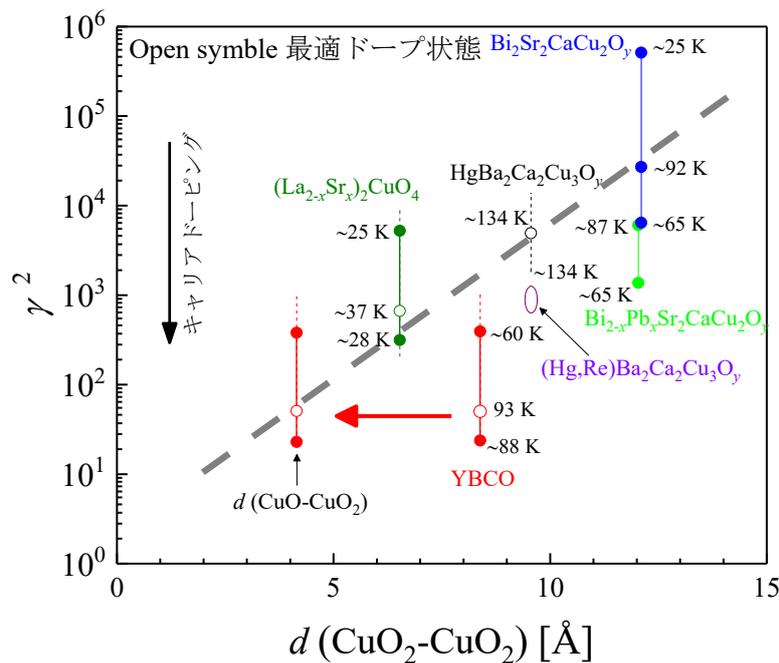


図 1.19 単結晶試料における銅酸化物超伝導体の $\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$ 面間隔(d)と電氣的磁氣的異方性パラメータ(γ^2)の関係[35].

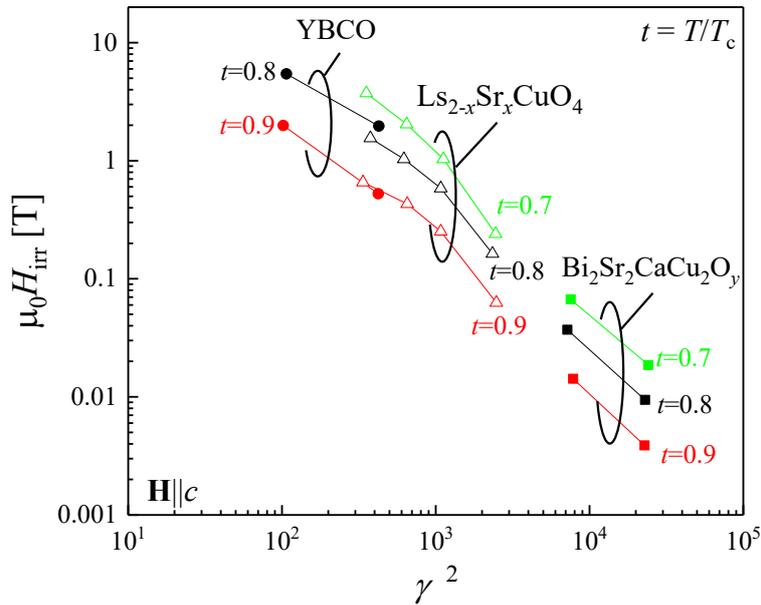


図 1.20 銅酸化物超伝導体の不可逆磁場と異方性パラメータ(γ^2)の関係[36, 37].

1.3.4 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体の RE を他の希土類で置換した際の諸特性

REBCO 超伝導体は YBCO 以外に Y を他の希土類に置換して超伝導を示すことが確認されており、置換材料によって異なる超伝導特性を示すため磁場応用上材料の選択は重要である。また、材料によって包晶温度が異なるため作製条件の最適化がそれぞれ必要となる。

前述したように REBCO 超伝導体は RE³⁺サイトに Y 以外にも Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu で置換し超伝導特性を示すことが確認されている。一方、元素が+3 価ではなく+4 価の Ce, Pr, Tb では超伝導を示さない。図 1.21 に異なる RE³⁺の REBCO 超伝導体の RE イオン半径に対する(a)*a* 軸長及び *b* 軸長の格子定数、(b)*c* 軸長の格子定数[38, 39]、(c)包晶温度[38]、(d)*T_c*[40-42]を示す。図 1.21(a), (b)より、RE イオン半径の増加に伴い *a*、*b*、*c* 軸長が長くなっていることが分かる。図 1.21(c)より、包晶温度は RE イオン半径の増加に伴い増加する傾向にある。ここで包晶温度とは、REBCO 固相がある温度以上で別の固相と液相に分解する温度である。また、図 1.21(d)より、*T_c*は RE イオン半径の増加に伴い増加することが分かる。図 1.22 に RE イオン半径と正方晶-斜方晶転移温度及び最適アニール温度との関係を示す[34, 45-47]。図 1.22(a)より RE イオン半径が大きくなるに従い相転移温度が低温になっていることが分かる。また、図 1.22(b)の相転移温度と最適アニール温度との関係より、相転移温度が低くなるにつれて最適アニール温度も同様に低温になる傾向がある。これより、材料の違いによる熱処理温度の最適化は重要な要素の一つである。

REBCO 超伝導体は、RE 置換のイオン半径によって固溶体を形成し物性が変化することが報告されている。RE³⁺イオン半径が Ba²⁺のイオン半径(0.143 nm)に近い場合、RE³⁺が Ba²⁺ サイトへ置換し RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y であらわされる置換型固溶体を形成し、これを LREBCO (LRE: Light Rare Earth)と呼ぶ。図 1.23 に Y³⁺のイオン半径よりも大きい RE³⁺の Ba²⁺サイトへの固溶量を示す[48]。RE³⁺が Ba²⁺のイオン半径に近いほど置換する幅が大きくなっていることがわかる。この RE/Ba 置換により、格子定数と T_cが変化する。図 1.24 に SmBCO バルク超伝導体における Sm/Ba 置換による(a)a 及び b 軸長、(b)c 軸長、(c)T_cの関係を示す[49]。図 1.24(a)より、Sm/Ba 置換量 x の増加に伴い T_cが低下している。置換量 x < 0.1 においては 90 K 程度の T_cを示している。一方、置換量 x > 0.1 で T_cが急激に低下し、x ≈ 0.3 で 30 K まで低下する。これは Sm/Ba 置換により、CuO₂ 面のホール濃度が減少するためである。また、図 1.24(b)、(c)に示すように置換量 x が増加するにつれて、a 軸長が長くなり、b 軸長及び c 軸長が短くなっていることがわかる。x ≈ 0.3 で a 軸長と b 軸長が等しくなり、斜方晶から正方晶と相転移していることがわかる。以上より、高 T_cを得るためには RE/Ba 置換を抑制する必要がある。この方法として、還元雰囲気下での結晶成長により抑制が可能である[50]。

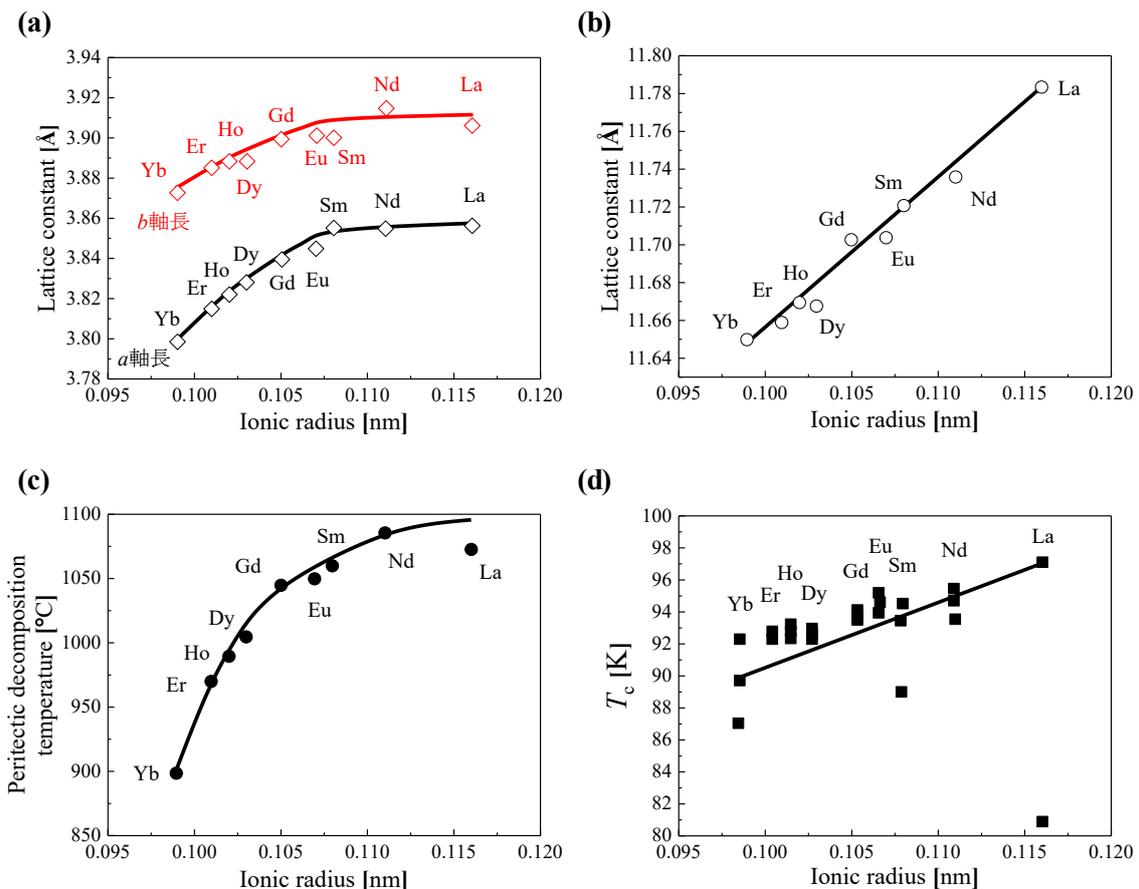


図 1.21 RE イオン半径の異なる REBCO 超伝導体の(a)a 軸長及び b 軸長、(b)c 軸長[38, 39], (c)包晶温度[38], (d)T_c[40-44].

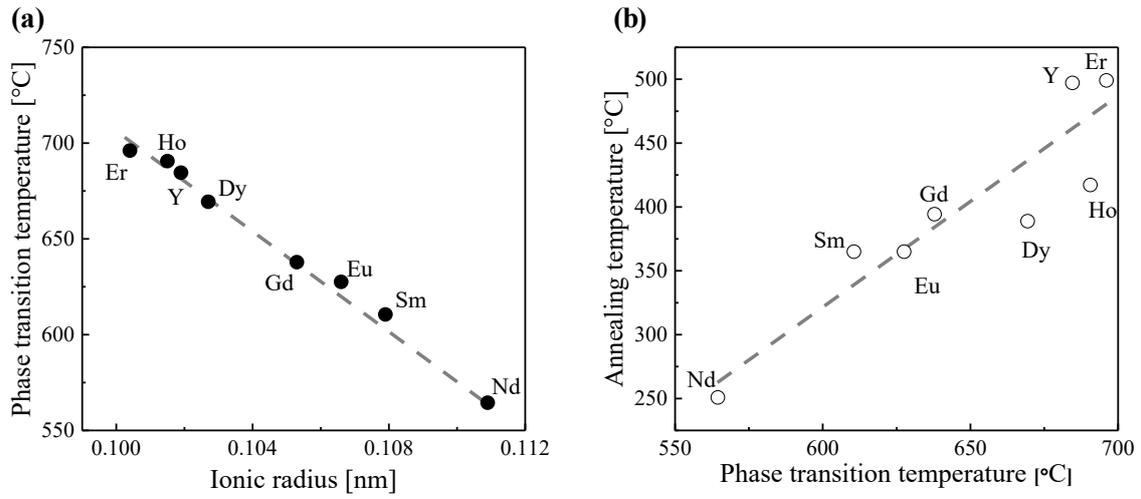


図 1.22 RE イオン半径の異なる REBCO 超伝導体の(a)正方晶-斜方晶転移温度[45-47], (b)相転移温度と最適アニール温度の関係[34, 45-47].

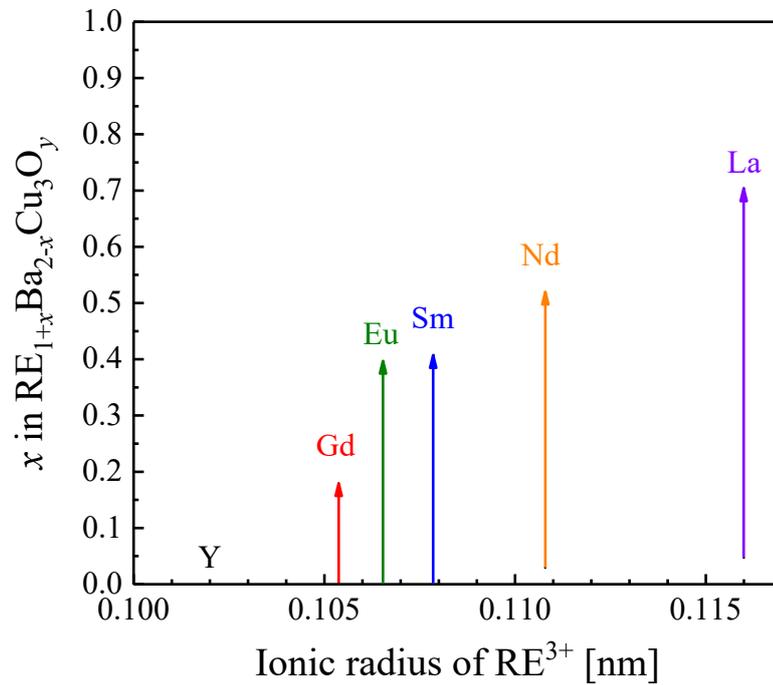


図 1.23 RE イオン半径に対する RE/Ba 置換量[48].

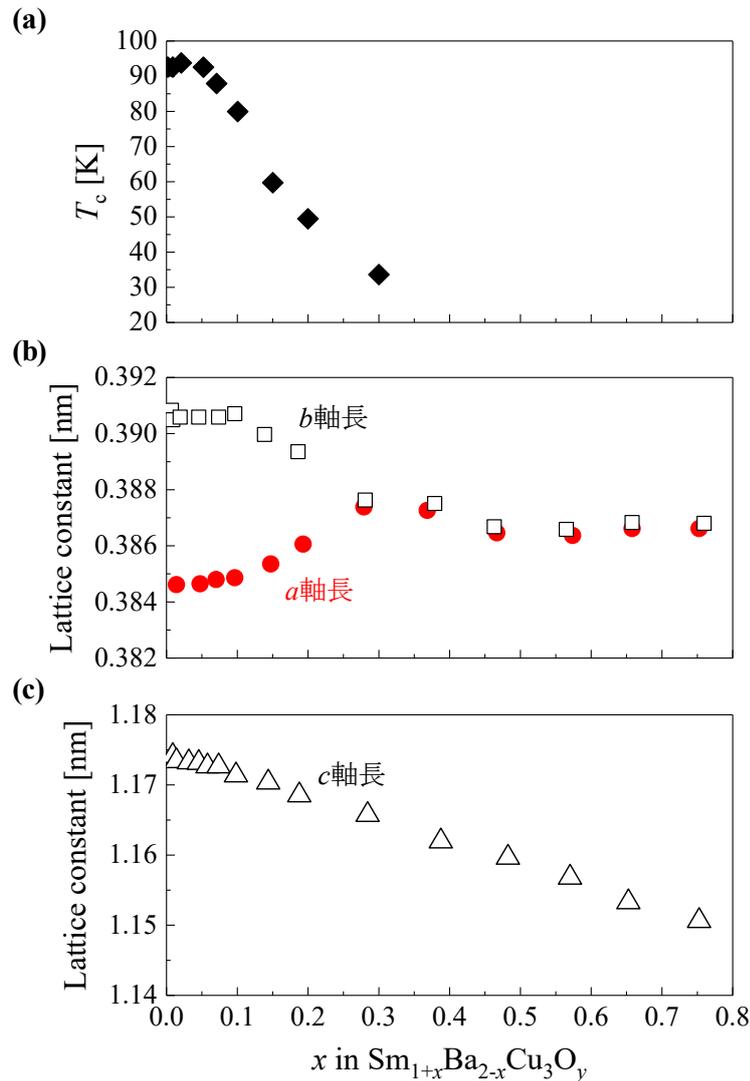


図 1.24 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における Sm/Ba 置換量 x に対する (a) T_c , (b) a 軸長及び b 軸長、(c) c 軸長[49].

1.4 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導体における磁束ピンニング

銅酸化物超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO: RE = Rare earth) は、第 2 種超伝導体に分類され混合状態が存在する。この状態は、超伝導体内に超伝導と磁場が共存している状態である。この状態における磁束の振る舞いを理解することが超伝導の実用化には重要である。本節では

- 1) 磁束ピンニング機構
- 2) 磁束線の格子と弾性的性質
- 3) 磁束クリープ
- 4) 磁束ピンニングの種類

について述べる[50, 51]。

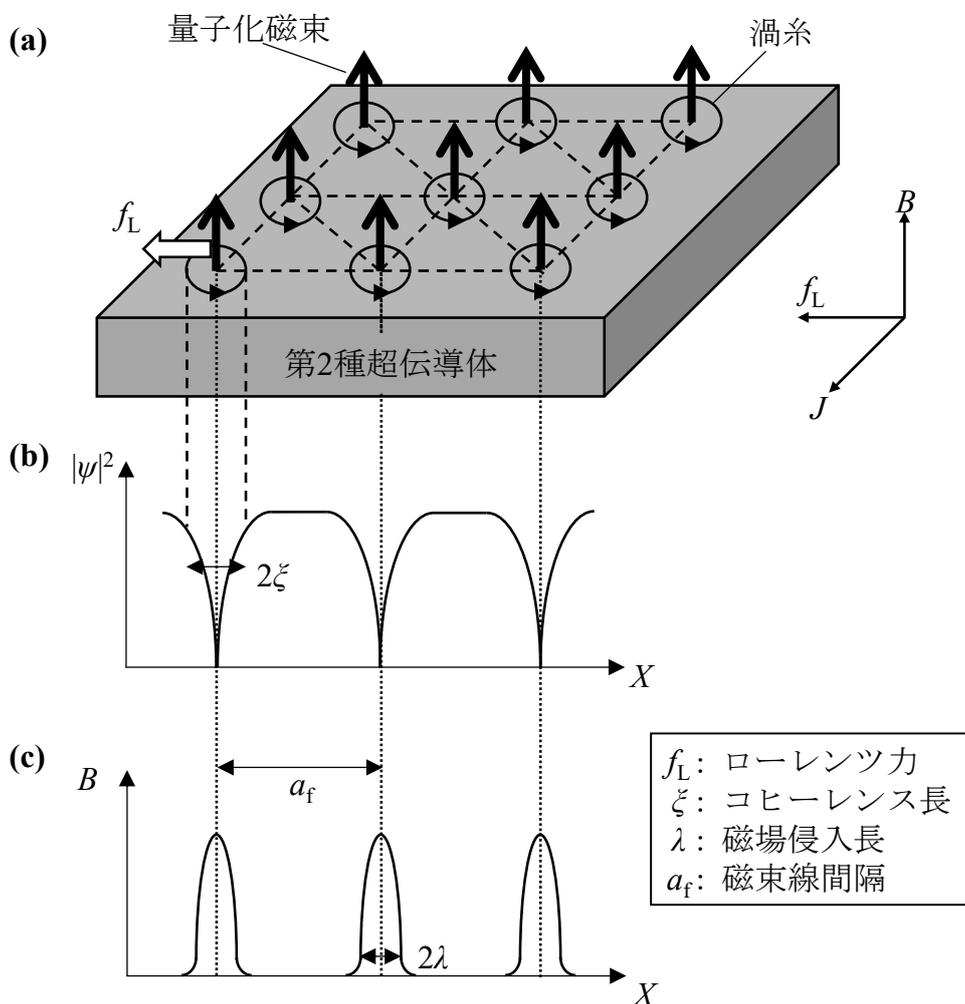


図 1.25 混合状態における第 2 種超伝導体の (a)磁束線格子の概略図, (b)超伝導電子密度 $|\psi|^2$ の変化, (c)磁束密度 B の変化.

1.4.1 磁束ピンニング機構

第 2 種超伝導体である REBCO 超伝導体は、混合状態において量子化された磁束が超伝導体内に侵入し、超伝導状態と常伝導状態が共存している。図 1.25 に第 2 種超伝導体の混合状態の概略図を示す。図 1.25(a)に示すように量子化磁束はお互いに反発し合い、等間隔に並び三角格子を組む。この超伝導体内に侵入した量子化磁束の周りには、図 1.25(b)に示すようにコヒーレンス長(ξ)の半径を持って渦電流が発生する。また、図 1.25(c)に示すように磁場侵入長(λ)で磁場が侵入している。ここで、銅酸化物超伝導体の磁場侵入長(λ)が長いいため高磁場では磁束線同士が重なり合い変化がほとんどなくなる。

図 1.25(a)に示すような混合状態のとき、電流密度 J 、磁場 B とすると超伝導体の量子化磁束が電流から受けるローレンツ力 F は

$$F = J \times B \quad (1.7)$$

となる。このローレンツ力が働き量子化磁束が速度 v で運動すると

$$E = v \times B \quad (1.8)$$

と電磁誘導の法則で表される電場 E が発生し、電気抵抗が生じる。ここで、量子化磁束が運動する現象を磁束フロー(flux flow)と呼ばれており、これによって超伝導状態が壊れる。超伝導状態を維持するにはこの量子化磁束の動きを固定することが重要である。この量子化磁束の運動の固定する作用を磁束ピンニング(flux pinning)と呼び、ピンニングする点をピンニング点(pinning center)呼ぶ。磁束ピンニング点が存在する場合、量子化磁束の運動は抑制され、図 1.26 に示すようにある臨界電流密度(J_c : critical current density)まで電気抵抗を発生させずに超伝導状態を維持することができる。 J_c 以上の電流が流れたとき、量子化磁束が磁束ピンニング点から外れ、図 1.26 の実線で示すように電界(電気抵抗)が生じ超伝導状態が壊れる。このときの巨視的ピンニング力(F_p : macroscopic pinning force)は

$$F_p = J_c \times B = f_p \times n_p \quad (1.9)$$

と表すことができる。ここで f_p は有効的な磁束ピンニング点の要素的ピンニング力(elementary pinning force)、 n_p は単位体積当たり磁束ピンニング点の個数を示したものである。実際の F_p を求めるには磁束ピンニングセンターの形状や分布、磁束線の格子の弾性により求めるのは難しいと考えられる。磁束ピンニングは 1.4.4 項で述べる応用上重要な要因である不可逆磁場(B_{ir} : irreversibility line)の向上に重要である。この向上は、磁束ピンニングセンターのサイズ、密度、形状などを制御することによって達成することが可能である。磁束ピンニングは、超伝導体内に侵入した量子化磁束によって生じる常伝導状態と超伝導状態のエネルギー差によるものである。図 1.27 に示すように一様な超伝導体内部における磁束ピンニングセンター(常伝導部分)の有無でのエネルギー差を考える。図 1.27(a)に示すように磁束ピンニングセンターがない場合では、超伝導体内に侵入した量子化磁束はエネルギーが一様であるためどの位置にあらうとエネルギーに変化はない。つまり、互いの相互作用が働くので、等間隔かつ三角格子を組むように配置される。この状態で電流を流すと量子化磁束は一斉に運動する。量子化磁束が超伝導体内に侵入したときの超伝導と常伝導の単位体積当たりの凝縮エネルギー密度の差は

$$A_{\text{normal}} - A_{\text{super}} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1.10)$$

で表すことができる。ここで、 A_{normal} 、 A_{super} は超伝導と常伝導の単位体積当たりの Helmholtz 自由エネルギー、 μ_0 は真空透磁率、 H_c は臨界磁場である[51]。

一方、図 1.27(b)に示すよう、磁束ピンニングセンター(常伝導部分)が存在する場合、量子化磁束は超伝導状態を破壊せず侵入が可能であるため、自由エネルギーを低くすることが

できる。そのため、磁束ピンニングセンターに捕捉された量子化磁束が移動するためには量子化磁束と磁束ピンニングセンターが交差している体積分のみ移動し、新たに超伝状態を破壊する必要がある。このため、余分なエネルギーが必要になるため量子化磁束は磁束ピンニングセンターに安定して固定される。ここで、磁束ピンニングセンターのサイズを図 1.25(b)に示すように量子化磁束の長手方向の長さを d とした体積 $\pi\xi^2 d$ を考えたとき、磁束ピンニングセンターによって得られるエネルギー差は

$$U_p = \pi\xi^2 d \left(\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \right) \quad (1.11)$$

と表すことができる。次に量子化磁束が磁束ピンニングセンターから外れる場合、 ξ だけ動かす必要がある。この磁束ピンニングセンターから量子化磁束が外れるのに必要な要素的ピンニング力 f_p は

$$f_p = \frac{dU_p}{d\xi} = \pi\xi^2 d \left(\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \right) \quad (1.12)$$

となる。この f_p を用いて式(1.9)に示すように F_p を求めることができる。 F_p を求める式から J_c を概算することができる。

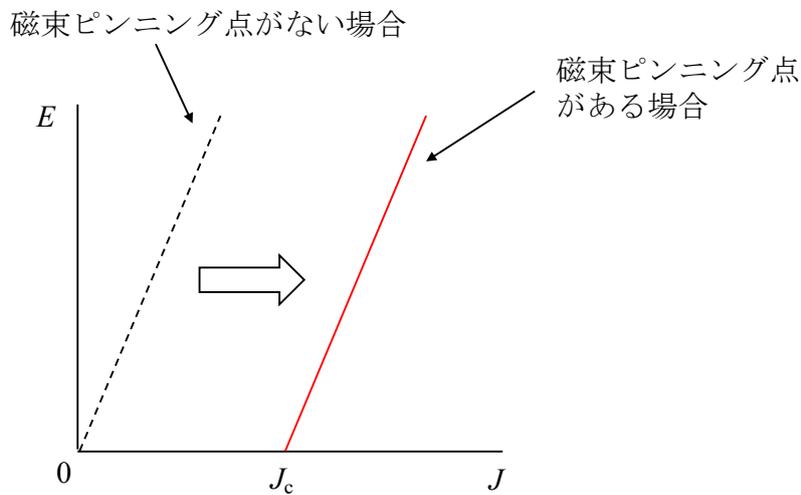


図 1.26 磁束ピンニング点の有無における E - J 特性の概略図.

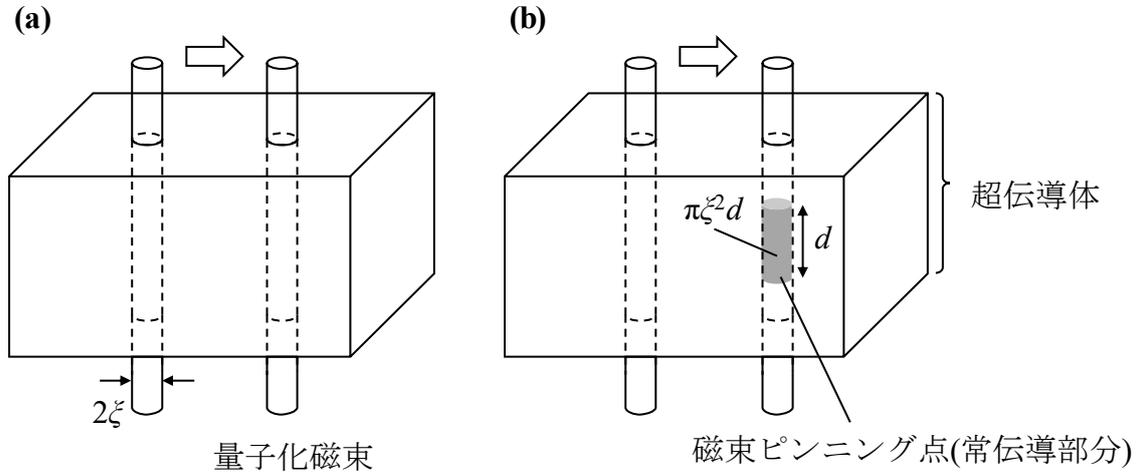


図 1.27 一様な超伝導体内部に侵入した量子化磁束のピンニング機構.
 (a)一様な超伝導体内部で量子化磁束が動いた場合, エネルギー変化がないため量子化磁束は自由に動く. (b)一様な超伝導体内部に磁束ピンニング点がある場合, 量子化磁束が磁束ピンニングの体積に相当する凝縮エネルギー分だけ超伝導体全体の自由エネルギーが低くなり, 量子化磁束はピンニングされる.

1.4.2 磁束線の格子と弾性的性質

混合状態において高い J_c を実現するためには、ローレンツ力(F_L)に対抗した量子化磁束(磁束線)の運動を止めるピンニング力が必要不可欠である。しかし、実際の状態を考えると多数の量子化磁束をピンニングする必要がある。磁束ピンニングに磁束線は捕捉されるが、磁束間の相互作用が強くなると、磁束ピンニング点から磁束線が外れ、集団として磁束線が動く。この磁束の集団を磁束バンドルと呼ぶ[51]。

磁束線の相互作用より、磁束線が歪んだ時の変位を u とすると

$$\varepsilon_{xx} = \frac{du_x}{dx} \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{du_x}{dy} + \frac{du_y}{dx} \quad (1.14)$$

と書ける。このとき、テンソルを用いて応力 σ は

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (1.15)$$

で与えられる。ここで添え字 i, j は直角座標で xx, yy, zz, yz, zx, xy に相当し、1 から 6 の数字にそれぞれ対応する。磁束線は三角格子をくむので、弾性マトリックス C_{ij} は

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

と表すことができる。ここで磁束線格子の場合、3次元格子と異なり磁束線はつながっているため、磁束線の長手方向に沿った弾性定数はゼロとなる。そのため、上式の弾性マトリックス C_{ij} の添え字に 3 のついた弾性定数はすべてゼロとなる。また、長手方向の変位はなく、常に磁束線に垂直な方向で定義されるため。そのため、上式の弾性マトリックスは

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

となる。ここで、 C_{11}, C_{44}, C_{66} は独立した弾性定数となる。 C_{11} は磁束線格子の圧縮定数に対応し、 B^2/μ_0 で与えられる。 C_{44} は磁束線のまげに対する弾性定数である。 C_{66} は磁束間の剪断、すなわち、ずれに対する弾性定数である。図 1.28 に C_{11}, C_{44}, C_{66} における磁束線格子の概略図を示す。磁束線格子が磁束ピンニング点と相互作用している場合、磁束線は単体として働くのではなく磁束バンドルとして働く。この磁束バンドルに働く磁束ピンニングを集団的ピン止め点(**collective pinning**)と呼ぶ[50]。このモデルによると、磁束バンドルの横方向及び長さ方向をそれぞれ R_c 及び L_c は

$$R_c = \frac{\sqrt{2} \cdot C_{66}^{\frac{3}{2}} \cdot C_{44}^{\frac{1}{2}} \cdot \xi^2}{n_p \cdot f_p^2} \quad (1.18)$$

$$L_c = \frac{2 \cdot C_{66} \cdot C_{44} \cdot \xi^2}{n_p \cdot f_p^2} \quad (1.19)$$

と表すことができる。これをラーキン(**larkin**)長と呼び、この長さまでしか磁束線が続かないことを意味する。この時の単位体積当たりの最大ピンニング力を求めることで J_c は

$$J_c = \frac{n_p^2 \cdot f_p^4}{2 C_{44} \cdot C_{66}^2} \cdot \frac{1}{B} \quad (1.20)$$

となる。この式から分かるように J_c は、 n_p^2 及び f_p に強く依存している。

上記の式は磁束線の弾性及び磁束ピンニングの効果のみを考慮したものとなっており、低温での J_c の決定に有効な手段である。実際の有限温度下では量子化磁束は熱活性化運動のため磁束がピンニングセンターから外れる磁束クリープ(**flux creep**)が発生する。そのため、実際の J_c を求めるには磁束クリープを考慮するため求めることが難しい。

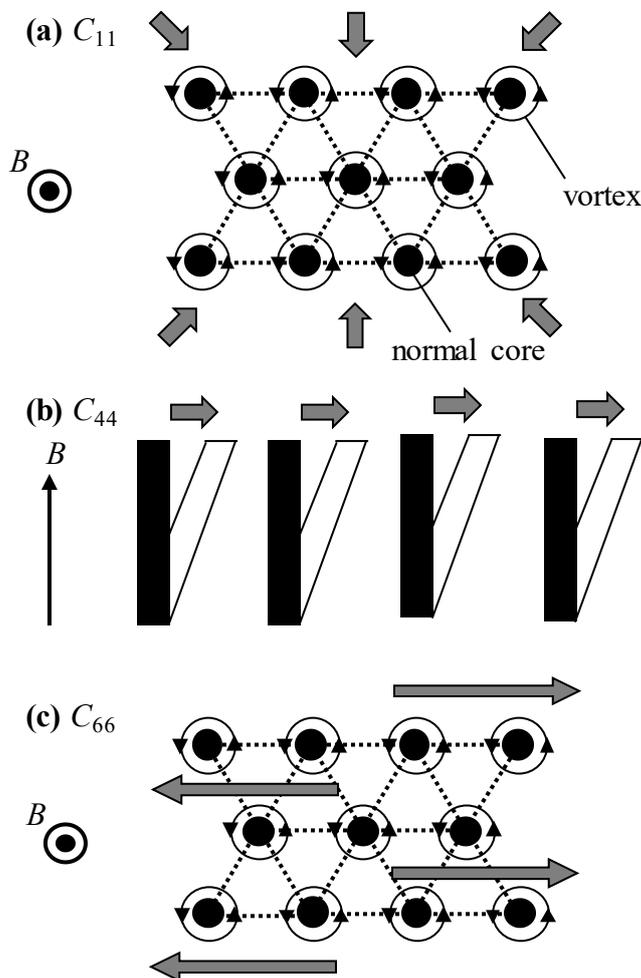


図 1.28 弾性係数の(a)圧縮, (b)曲げ, (c)ずれにおける磁束線格子の概略図[51].

1.4.3 磁束クリープ

超伝導体に電気抵抗が発生するのは、超伝導体に侵入した量子化磁束にローレンツ力が働き、運動したことによるものである。そのため、外部磁場、測定温度が一定であれば流せる電流は変化しないと考えられていた。しかしながら、図 1.29 に示すように超伝導試料の直流磁化(M)測定を長期にわたり観測した結果、僅かに時間とともに減衰していることが確認されている[52]。これは磁束ピンニングによる超伝導電流は真の永久電流ではないことを示しており、遮蔽電流密度が完全に一様でないことを示す。すなわち、磁束ピンニング点に止められた磁束線は、自由エネルギー的に準安定状態であり、平衡状態になっていない。そ

のため、図 1.29 に示すように遮蔽電流の緩和は時間変化の対数的に変化している。この緩和は、量子化磁束の密度の勾配が減少していることに対応している。このように非平衡状態から平衡状態に映る際に発生する磁束の運動を磁束クリープという。磁束クリープのモデルとして、熱活性磁束フロー(TAFF: thermally activated flux flow)モデルがよく知られている [52]。このときの減衰する遮蔽電流密度の時間依存性は

$$J(t) = J_{c0} \left[1 - \frac{k_B T}{U_c} \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \right] \quad (1.21)$$

と表すことができる。ここで J_{c0} は磁束クリープのない理想的な臨界電流密度、 k_B は Boltzmann 定数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K)、 U_c は磁束バンドルのピンニングポテンシャルの深さ、 t_0 は初期時間である。式(1.19)より、磁束クリープは磁束ピンニング及び熱エネルギーに大きく関係している。磁束クリープは、図 1.30 示すモデルで考えることができる。磁束バンドルが U_c でピンニングされており、他の安定状態に移る(ホッピング)する場合の確率は

$$v_{\pm} = v_0 \exp \left(-\frac{U_c \pm W}{k_B T} \right) \quad (1.22)$$

となる。ここで v_+ 、 v_- は左右へのホッピング確率で、 v_0 は磁束バンドルの振動数である。電流が流れていない場合、磁束バンドルの運動は発生しないため $v_+ = v_-$ となる。一方、電流が流れた場合、ローレンツ力が発生し、図 1.30(b)に示すように全体のピンポテンシャルが傾斜し、ホッピングしやすくなる。このときの磁束バンドルの運動は

$$v_+ - v_- = 2v_0 \exp \left(-\frac{U_c}{k_B T} \right) \sinh \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (1.23)$$

と表される。ここで、 W は磁束バンドルがホッピングする際に行う仕事であり、図 1.30(b)のピンポテンシャルエネルギー傾斜に対応しており、

$$W = JB V_c r \quad (1.24)$$

とかける。ここでローレンツ力($J \times B$)が有効体積 V_c とする磁束バンドルが距離 r だけホッピングすることを意味している。このとき、図 1.30(b)に示すように x 軸の正方向に磁束クリープが発生する。この磁束クリープにより量子化磁束が運動し、電場が発生する。さらに J_c 以上の電流が流れた場合、図 1.30(c)に示すようピンポテンシャルエネルギーの障壁が消失し、ピン止めされず量子化磁束が運動し続ける。この状態を、磁束フローと呼ぶ。

金属系超伝導体である NbTi などは、応用温度が極めて低いため、磁束クリープの問題は大きくない。しかしながら、銅酸化物超伝導体である REBCO は T_c が高く、応用温度も高いため、高温、高磁場応用には磁束クリープの問題は大きく関わっている。このため、磁束クリープの抑制は極めて重要な課題となっており、この方法としてピンニングポテンシャル U_c の高い磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。

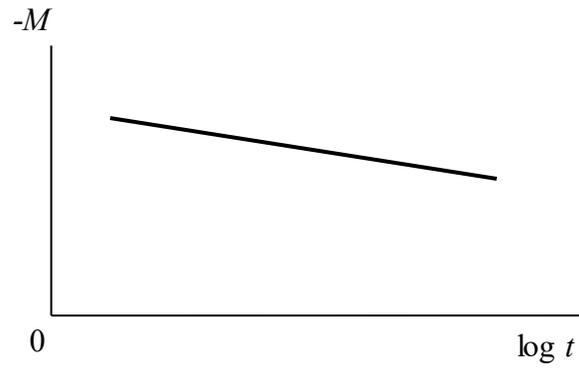


図 1.29 磁束クリープによる直流磁化の時間変化[50].

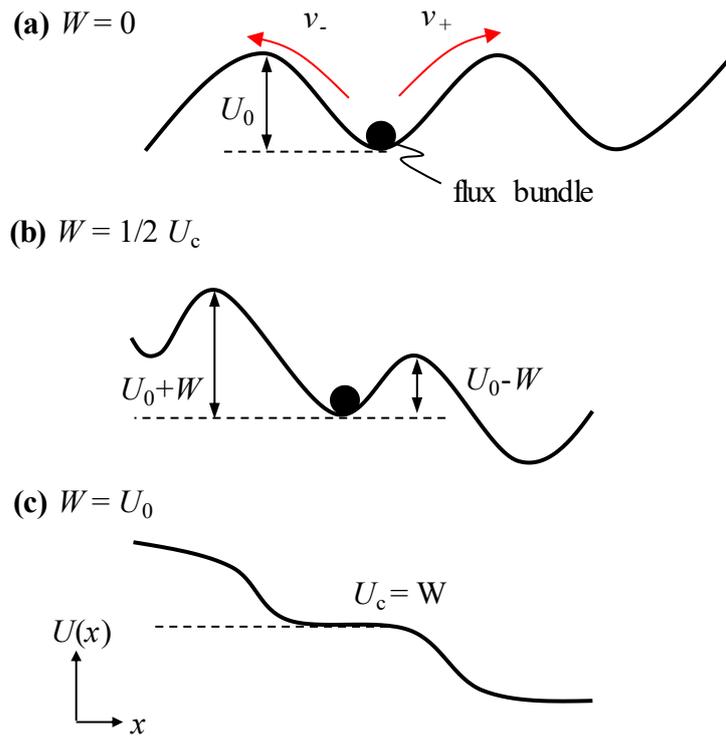


図 1.30 ピンポテンシャルの空間変化[50]. (a)全体のポテンシャルに傾斜がない場合, (b)全体のポテンシャルがピンポテンシャルの 1/2 だけ傾いた場合, (c)ピンポテンシャルの大きさだけ傾いた場合.

1.4.4 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の磁気相図

超伝導材料は、大きく分けて第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体の 2 種類があることをすでに述べた。超伝導技術を利用するうえで重要となる指標は、超伝導状態を保持できる最大の温度、電流密度、磁場である。これら 3 つの指標は、臨界温度(T_c)、臨界電流密度(J_c)、臨界磁場(H_c)と呼ばれている。

図 1.31 に示す J - T - H の 3 次元相関図の概略図のように、超伝導状態であるのは臨界曲面内(実線で示す内側の領域)となっている。図から分かるように、低温になるにつれて超伝導状態を維持できる J_c 及び H_c が増加することが分かる。そのため、高 T_c を有する超伝導材料は、低 T_c 超伝導材料と比べて同じ温度で利用した場合大きなアドバンテージを持つことになる。しかしながら、第 2 種超伝導体の場合、 $J_c \neq 0$ である不可逆磁場(B_{irr})が重要となる。

図 1.32 に第 2 種超伝導体の磁気相図を示す。これは、図 1.31 の T - H 状態図を示したもので、すべての系に共通して下部臨界磁場(B_{c1})及び上部臨界磁場(B_{c2})が存在する。その間に不可逆磁場(B_{irr})が存在し、これよりも高い磁場を印加すると $J_c=0$ となる。そのため、実用上 B_{c2} が高く B_{irr} を B_{c2} に近づけることが重要である。図 1.33 に様々な超伝導材料の T - H 状態図を示す[52-58]。ここで、実線及び破線はそれぞれ上部臨界磁場及び不可逆磁場を示している。これまで、発見された超伝導材料の中で、REBCO 超伝導体は B_{c2} が極めて高く、不可逆磁場と上部臨界磁場との差が大きいことから不可逆磁場の更なる向上が期待できる。不可逆磁場の向上には磁束ピンニング点の導入が有効であり、次項に次元性の異なる磁束ピンニング点について述べる。

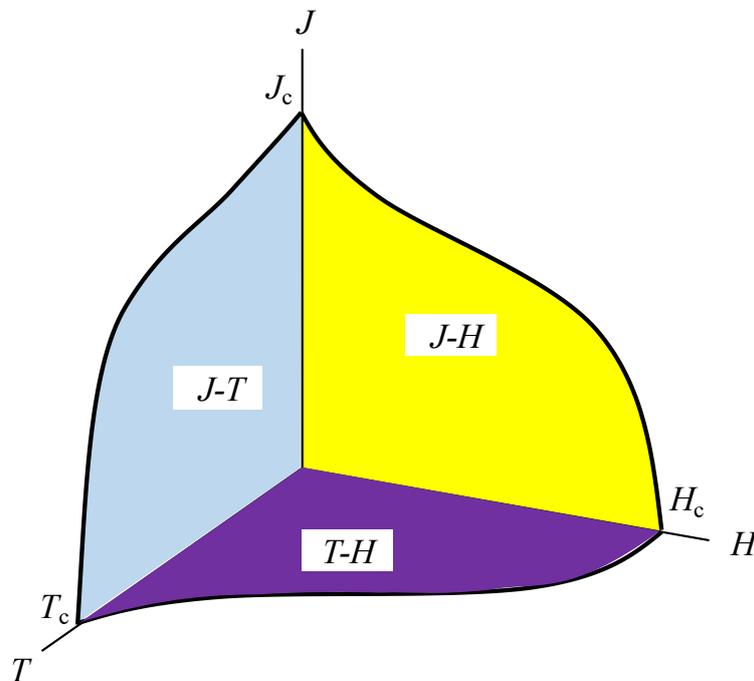


図 1.31 超伝導体における J - T - H の 3 次元相関図。

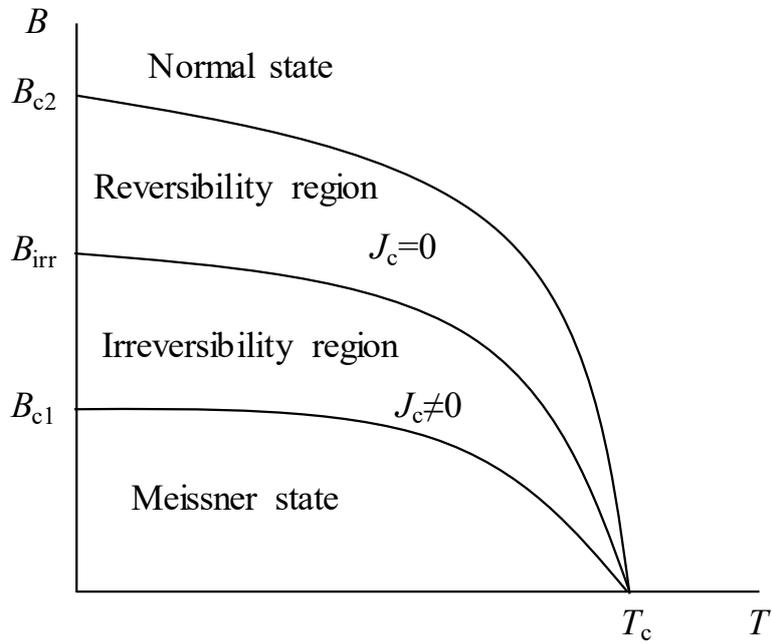


図 1.32 第 2 種超伝導体における磁気相関図.

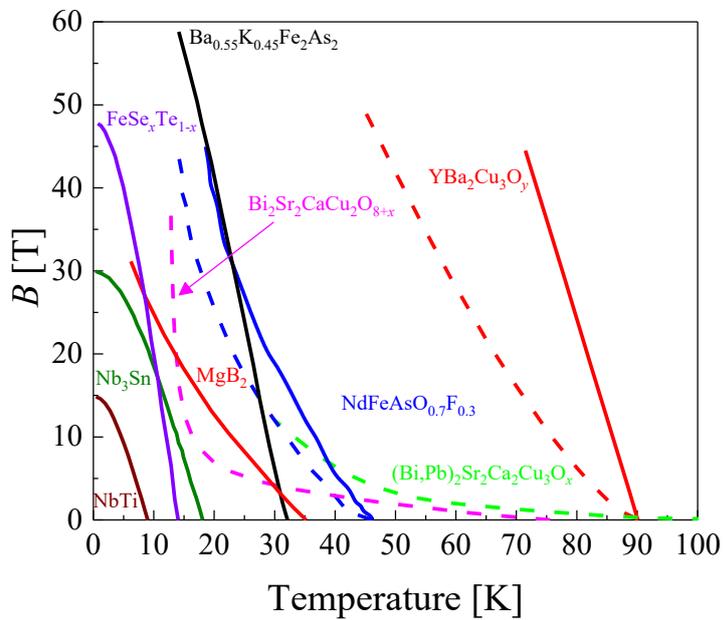


図 1.33 様々な超伝導体における T - H 相関図[53-59]. 実線及び破線が上部臨界磁場及び不可逆磁場を示している. 異方性を有する材料は c 軸に平行な磁場を印加したものである.

1.4.5 磁束ピンニングの種類

磁束ピンニング点には、大きく分けて図 1.13 に示したような層状の結晶構造に起因する固有ピンニング(intrinsic pinning)と試料作製過程に自然に形成する欠陥がピンニングとして寄与するピンニング点(natural pinning center)、人為的に欠陥を導入して磁束ピンニング点とする人工ピンニング点(APC: artificial pinning center)がある。これらの磁束ピンニング点には、様々な形状があり超伝導層の作製方法によって異なる。図 1.34 に PLD(Pulse laser deposition)法及び MOD(Metal organic deposition)法で作製した Y_2O_3 導入 YBCO 薄膜の断面微細構造観察像(低倍率及び高倍率)を示す。図 1.34(a)に示すように PLD 法で作製された YBCO 薄膜は柱状構造(columnar structure)となっており、 Y_2O_3 は母相に対してコヒーレント成長しており、形状が板状になっていることが報告されている[59]。一方、MOD 法で作製された YBCO 薄膜は図 1.34(b)に示すように層構造(laminar structure)であり、 Y_2O_3 は母相に対してインコヒーレントであり球状になっていることが報告されている。

REBCO 超伝導体を液体窒素(77 K)温度下で利用するためには、 c 軸方向に磁場を印加した場合の J_c を実用線材である NbTi、 Nb_3Sn などの金属系超伝導体に比べて高くすることが求められている。そのため、磁場中特性の向上が必要不可欠であり、この手段として REBCO 超伝導薄膜内に磁束ピンニング点の導入がある。磁束ピンニング点には様々な形状が提案されている。図 1.35 に次元性の異なる磁束ピンニング点の概略図を示す。図 1.35(a)、(b)に示すように異方的な形状である線状、面状の磁束ピンニング点は、ある一定の方向にのみ有効なピンニング点として期待されている。一方、図 1.35(c)は等方的な形状であるため、あらゆる方向で有効なピンニング点である。本項では固有ピンニングとナチュラルピンニング点、人工ピンニング点について述べる。

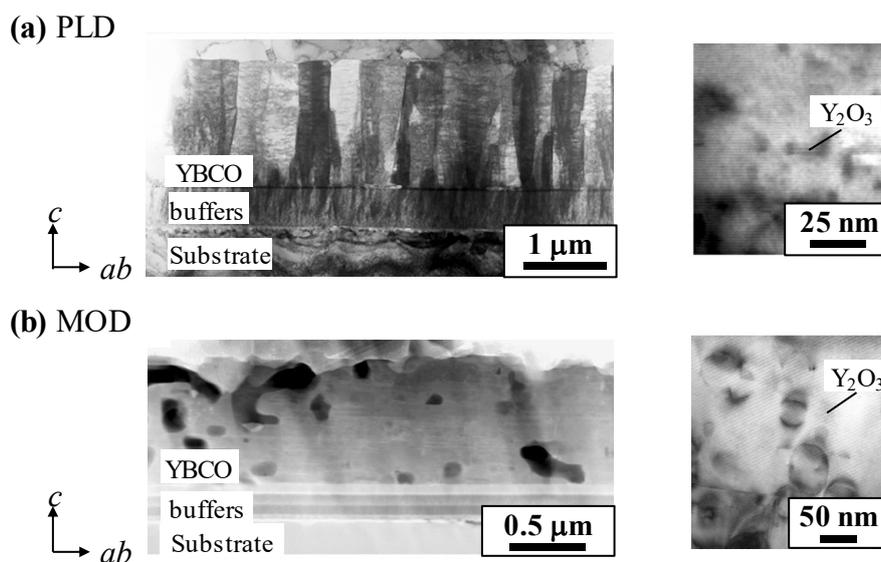
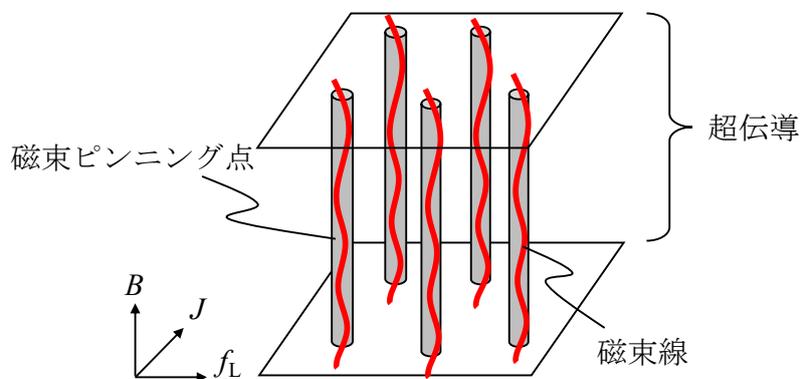
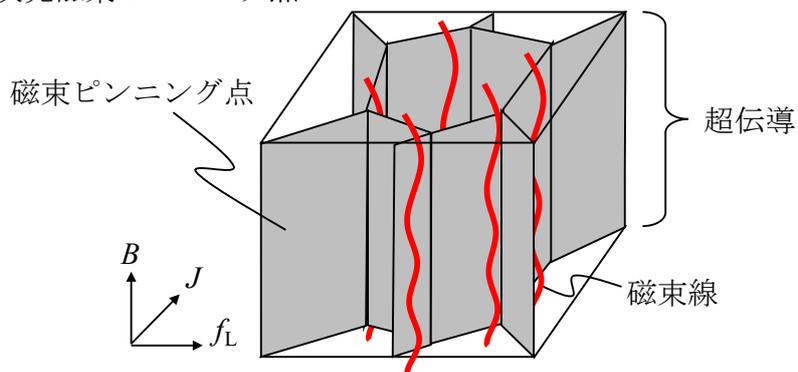


図 1.34 成長様式の異なる方法で作製した YBCO 薄膜の断面微細構造観察像。(a)PLD 法, (b)MOD 法で作製された YBCO 薄膜 [60].

(a) 1次元磁束ピンニング点



(b) 2次元磁束ピンニング点



(c) 3次元磁束ピンニング点

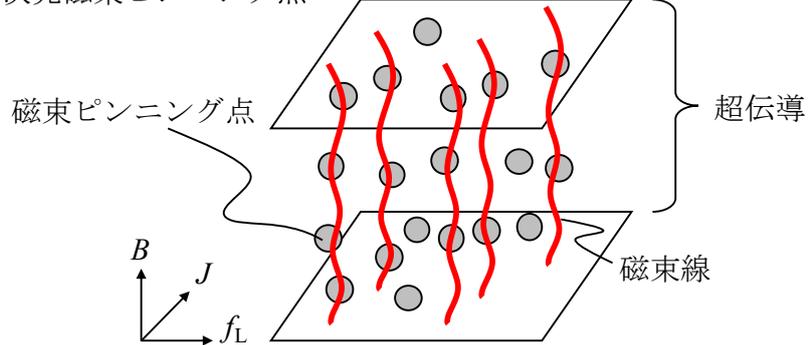


図 1.35 次元性の異なる磁束ピンニング点と磁束線との関係. (a) 1次元ピンニング点として螺旋転位や刃状転位などがある, (b) 2次元ピンニング点として刃状転位列や双晶境界などがある, (c) 3次元ピンニング点として常伝導析出物や弱超伝導物などがある.

A 固有ピンニング(intrinsic pinning)

銅酸化物超伝導体である REBCO の結晶構造は図 1.36 に示すように層状構造を有しており、超伝導発現を担う CuO_2 面に挟まれたブロック層が絶縁層となっている(図 1.36(a))。この CuO_2 面間隔に比べて、 c 軸方向のコヒーレンス長さ ξ_c が短いことから、磁束線がブロック層にピンニングされる(図 1.34(b))。このように結晶構造そのものがピンニング点として作用をするものを固有ピンニングと呼ぶ。

この積層構造起因の固有ピンニングは、印加磁場が CuO_2 面に平行な場合に有効なピンニング点として働き、このピンニングの効果について多くの研究者が様々な磁場、温度で評価している[61, 62]。

B ナチュラルピンニング点(natural pinning center)

試料作製過程において自然に形成されるピンニング点として (1)積層欠陥(stacking fault)、(2)双晶界面(twin boundary)、(3)転位(dislocation)、(4)酸素欠損(oxygen deficient)、(5)常伝導析出物などがある。以下にそれぞれのピンニング点について述べる。

B-1 積層欠陥(stacking fault)

REBCO の結晶構造は層状構造をしており、結晶成長すると原子面が周期的に積み重なる。しかしながら、結晶成長の過程で原子の成長の不整が起こり、積層欠陥が導入される。図 1.37 に積層欠陥導入された YBCO 薄膜の微細構造観察像を示す。図 1.37(a)に示すように膜内部にランダムに積層欠陥が導入されており(黄色矢印で示した箇所)、高倍率断面像(図 1.37(b))から分かるように c 軸方向の単位格子の長さが $11.7\sim 13.3 \text{ \AA}$ と増加していることが分かる[60, 63]。これは、図 1.37(c)に示すように結晶成長の過程で CuO 層が余分に挿入されることで生じており(intergrowth)、これが積層欠陥となる。 CuO 層が余分に挿入された部分は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の構造を有している。この積層欠陥は ab 面方向に平行であるため、固有ピンニングと同様に ab 面平行に印加された磁場に有効な磁束ピンニングである。積層欠陥の密度の制御方法は、作製条件(焼成温度、酸素分圧など)、 $(\text{RE}_1, \text{RE}_2)\text{BCO}$ といったように REBCO の RE を一部他の RE に変えることによって制御できると報告されている[66, 67]。

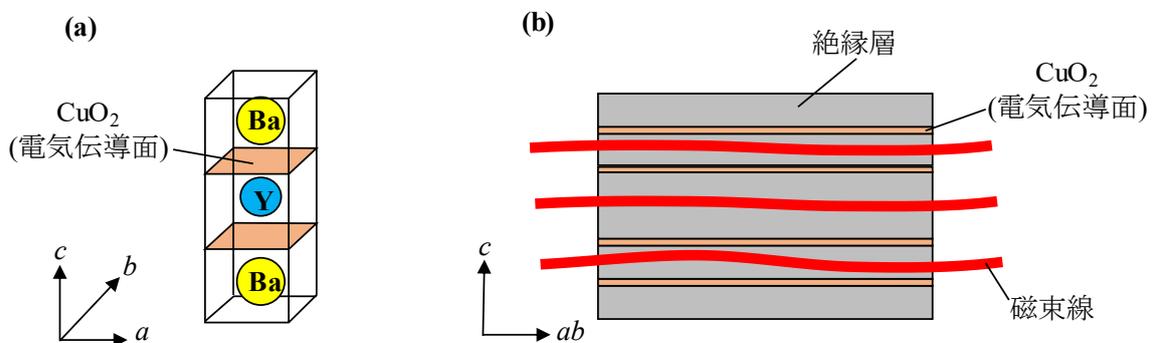


図 1.36 (a)REBCO 超伝導体の結晶構造のブロック図、
(b)磁束線が絶縁層にピンニングされた模式図。

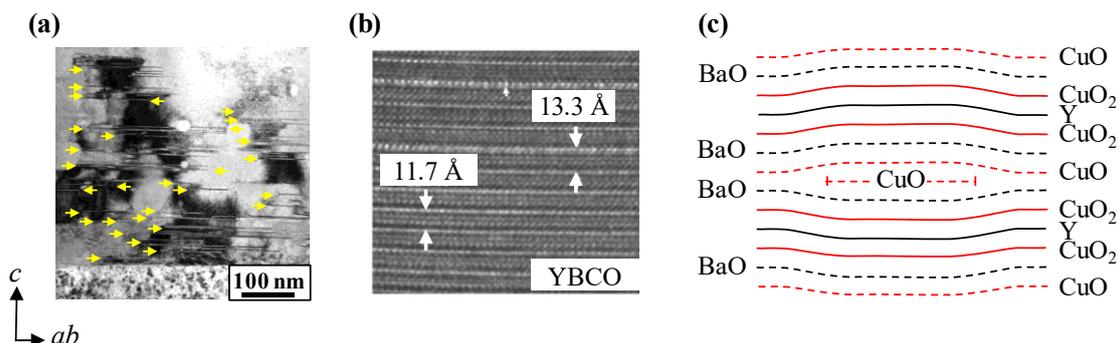


図 1.37 (a)MOD 法 YBCO 薄膜の微細構造観察[60], (b)高倍率微細構造観察像[63], (c)積層欠陥の概略図.

B-2 双晶界面(twin boundary)

YBCO 結晶は 600~700 °C の間で、正方晶から斜方晶へ結晶構造の相転移が起こる。この現象は、Y を他の RE に置換した場合でも共通して見られている。YBCO 超伝導体を作製する際、焼成温度が相転移温度を通過するため、この時の結晶内に生じる内部応力を緩和するために双晶が形成される。図 1.38 に YBCO 薄膜の双晶界面(TB: twin boundary)の微細構造観察像及び TB の原子配列の概略図を示す。図 1.38(a)に示すように縦横方向に筋状の模様があり、これが TB となっている[63]。この TB は、図 1.38(b)に示すように a 軸、 b 軸が約 90°回転して入れ替わったようになっており、TB は a 軸、 b 軸の約 45°の角度をなして存在している。TB の一つの幅は数 100~数 1000 Å であることが確認されている [68]。

PLD 法や MOD 法などで作製された YBCO 薄膜の場合、面状の TB は基板直上から薄膜表面まで途切れることなくつながっており面状の c 軸相関ピンニング点として有効な磁束ピンニング点である。TB は面状の c 軸相関ピンニング点であり、TB に対して流れる電流方向が異なると量子化磁束に働くローレンツ力の方向が変わるため、TB の磁束ピンニング特性が異なることが報告されている[69, 70]。

B-3 転位(dislocation)

YBCO 超伝導薄膜は、スパイラル成長や 2D 成長により形成される際に結晶粒内に刃状転位(edge dislocation)や螺旋転位(screw dislocation)が存在する。図 1.39(a)に PLD 法で作製された SrTiO₃ 単結晶基板上 YBCO 薄膜の原子間力顕微鏡(AFM: atomic force microscope)像を示す。図に示すように、スパイラル成長した YBCO 薄膜に刃状転位(edge dislocation)や螺旋転位(screw dislocation)が存在していることが分かる。これらの転位は、YBCO 結晶軸の c 軸方向に平行に存在しており、 c 軸相関ピンとして働くと考えられている。図 1.39(b)に転位密度の異なる $J_c^{s,f}$ で J_c を規格化した磁場依存性を示す。図に示すように、転位密度の増加に伴い、図中矢印で示すマッチング磁場が増加していることが分かる。この磁場は、転位の数と磁束の本数が一致する磁場である。また、転位密度の増加に伴い磁場中 J_c が向上していることが報告されている[72]。

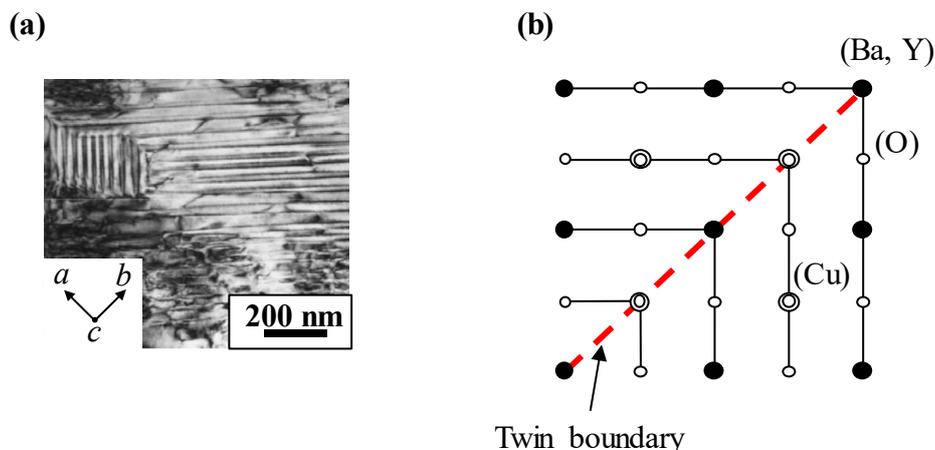


図 1.38 (a)MOD 法 YBCO 薄膜の平面微細構造観察像 [63], (b)双晶欠陥の原子配列の概略図[68].

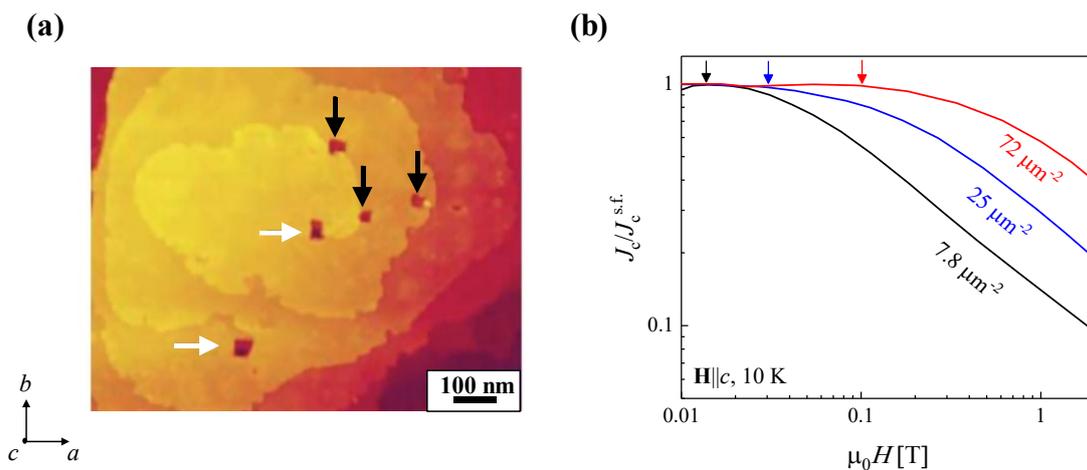


図 1.39 PLD 法で作製された SrTiO₃ 単結晶基板上 YBCO 薄膜の(a)スパイラル成長[71], (b) $J_c/J_c^{s.f.}$ で磁場中 J_c を規格化したときの磁場依存性 [72]. (a)の白矢印は螺旋転位、黒矢印は刃状転位を示す. (b)に示す各矢印はそれぞれの転位密度におけるマッチング磁場を示す.

B-4 酸素欠損(oxygen deficient)

銅酸化物系超伝導体である REBCO は必ず酸素欠損を含んでいる。酸素欠損は格子定数程度の欠陥であるため、大きさのないランダムピン(0 次元)と考えられる。そのため、磁束ピンニング力は小さく、高温では磁束が熱エネルギーの影響を強く受けるため、有効な磁束ピンニングとしては働かないと考えられる。しかし、高温超伝導体において低温で観察される磁束ピンニング力の飛躍的な向上は、酸素欠損が大きく寄与していると考えられる[73]。

B-5 常伝導析出物

REBCO 薄膜は作製時に析出する常伝導析出物、 $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 CuO 、 RE_2O_3 などの異相を含んでいる。これらは、ある大きさを持つ 3 次元ピンニングセンターと考えられる。しかし、効果的に磁束をピンニングするためにはサイズの制御、均一分散させる必要がある。

C 人工ピンニング点(APC: artificial pinning center)

ナチュラルピンニング点のみでは密度が低すぎる可能性もあり、添加物等により意図的に非超伝導相を人工ピンニング点として超伝導膜内に導入する試みが行われており、様々な形状、大きさの人工ピンニング点を組み込むための研究開発が進められている。そこで、以下に次元性の異なる APC について述べる。

C-1 1 次元 APC

1 次元 APC は、 c 軸方向に有効な磁束ピンニング点として研究が盛んに行われている。人工的に転位密度を増加させる方法として、基板あるいは中間層表面に凹凸を与える基板表面装飾(substrate surface decoration)があり、材料として Ag、Ir、 Y_2O_3 などの微粒子を基板に蒸着させる。この方法で数 nm の膜厚で磁場中 J_c の向上が報告されている[74-76]。その他の 1 次元 APC 導入方法としては、YBCO などの超伝導体と比較的格子定数が近く、結晶構造が同じ BaZrO_3 、 BaSnO_3 、 BaHfO_3 を YBCO 結晶の c 軸方向に平行に成長させ、柱状(nanorod)に導入することで、高い磁場中 J_c 特性が得られることが報告されている[77-83]。また、結晶構造としてダブルペロブスカイト構造を有した Ba_2YTaO_6 、 $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_6$ においても高い磁場中 J_c の向上が報告されており、最大巨視的ピンニング力($F_{p,\max}$)は $F_{p,\max} = 25 \text{ GN/m}^3$ (77 K)、 750 GN/m^3 (10 K)を報告している[84, 85]。

C-2 2 次元 APC

2 次元 APC として、バッファ層をデザインすることで YBCO 薄膜の配向性を制御し、 a 軸配向粒と c 軸配向粒の粒界や面内配向性の観点から 0° 配向粒と 45° 配向の粒界[86]がある。そのほかに、YBCO 層と BZO 層を交互に積層することで 5 - 10 nm の ab 面に平行なプレート状の欠陥を報告している[87]。これ以外に ab 面平行な欠陥として Y_2BaCuO_5 [88]や Y_2O_3 [89]がある。

C-3 3 次元 APC

3 次元 APC は等方的な形状であるためあらゆる磁場印加角度で有効な磁束ピンニングとして期待されているが、1 次元 APC のような c 軸相関ピンではないため、柱状欠陥ほど強いピンニング点ではない。3 次元 APC として働くものとして $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5(211)$ 相[90]、RE/Ba 固溶体[90-95]、 $\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE = Er, Ho, Dy, Sm etc.)[96, 97]、 BaHfO_3 [98, 99]、 BaTiO_3 [100]、 Y_2O_3 [101]、などがある。3 次元 APC 導入方法としてパルスレーザー蒸着(PLD:

pulsed laser Deposition)法を用いて薄膜を作製する場合には2つの手法がある。一つは、超伝導とピンニング点となる材料の2つの原料ターゲットを交互に交換して薄膜を堆積させることで、周期的にピンニング点となる材料をナノ粒子(nanoparticle)状に導入する方法である。もう一つはターゲット自体にピンニング点を導入する方法である。いずれの方法も超伝導層に対してナノ粒子がコヒーレントに成長するため添加量の増加に伴い、REBCO相の c 軸長が伸び、 T_c が低下することが確認されている。一方、インコヒーレントにナノ粒子を導入する方法として、有機金属塗布熱分解(MOD: metal organic deposition)法があり、 BaZrO_3 や BaNbO_3 、 BaSnO_3 、 BaHfO_3 などで等方的かつ高い磁場中 J_c 特性を示していることが報告されている[102-104]。

1.5 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体の線材開発

超伝導技術は電気抵抗ゼロで電流を流すことができることから、エネルギー・電力、産業・輸送、診断・医療分野などの幅広い分野において応用もしくはこれまでにない大幅な性能向上に貢献できる技術である。表 1.2 に超伝導線材を用いた技術の例を示す[105]。SMES や MRI 装置は超伝導技術なしでは実現できない装置である。また、環境問題が注目されてから風力発電や太陽光発電の需要が高まり、直流送電の需要が増加している。そのため、超伝導直流ケーブルが求められている。その中でも、九州工業大学松下照男名誉教授によって提案された縦磁界利用ケーブルは、これまでにない革新的な技術であり、現在研究が進められている。核融合炉などの装置は、様々な国が共同で実用化に向けて研究がなされている。日本では JR 東海が 2027 年を目標に、リニア中央新幹線の開業を目指している。超伝導リニア(超伝導磁気浮上方式)は車両に搭載した超伝導磁石と、地上に取り付けられたコイルとの間の磁力によって浮上し走行する。また、最先端癌治療装置である重粒子線加速器を日本の国立研究開発法人放射線医学総合研究所と株式会社東芝が世界で初めて加速器及び回転ガントリーに超伝導技術の利用に成功している[106]。従来では大きな常伝導磁石を用いて高磁場を発生させていたが、超伝導を用いることで大幅な装置の小型化・軽量化を実現した[106]。

本節では、表 1.2 に示すように超伝導技術として幅広い応用が期待されている REBCO 超伝導線材の応用に向けて

- 1) マグネット応用における線材応用の問題点
- 2) REBCO 線材の磁束ピンニング点のサイズ及び磁束線との相関距離
- 3) REBCO 線材の問題と構造
- 4) REBCO 線材の現状について述べる。

表 1.2 超伝導線材を用いた技術及び超伝導技術による社会貢献[105].

分野	技術大分類	技術中分類	社会貢献内容
エネルギー・電力	エネルギー貯蔵	SMES	電力品質維持・向上
	送変配電	電力ケーブル	CO ₂ 低減・省エネルギー
		電力用変圧器	CO ₂ 低減・省エネルギー
	発電	発電機	CO ₂ 低減・省エネルギー
核融合用マグネット		非化石燃料エネルギー	
産業・輸送	輸送用機器	船用・車載用モータ	小型化・軽量化・CO ₂ 低減
	磁場応用	磁気浮上式鉄道用マグネット	小型化・軽量化・CO ₂ 低減
	変圧器	鉄道用変圧器	小型化・軽量化・CO ₂ 低減
診断・医療	マグネット応用	MRI	高度診断
		NMR	創薬
		重粒子線癌治療装置	高度医療

1.5.1 REBa₂Cu₃O_{7-δ}超伝導線材のマグネット応用における問題

REBCO 超伝導線材のマグネット応用には、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c や $B_{c2}(B_{irr})$ が求められる。しかしながら、1.3.3 項で述べたように結晶構造に起因して超伝導特性に異方性があるため、マグネット応用上 J_c の最小値 ($J_{c,min}$) の向上が求められている。

図 1.40(a) に YBCO 単結晶試料に c 軸方向及び ab 面方向に磁場を印加した場合の B_{irr} 曲線を示す。 c 軸方向に比べて ab 面方向に磁場を印加した B_{irr} は低いことがわかる。特に温度の低下に伴い、この B_{irr} の差が大きくなることが分かる。これは、 J_c の磁場印加角度依存性に大きく影響しており、実際に図 1.40(b) に示すように c 軸方向に比べて ab 面方向に磁場を印加した J_c が高いことが分かる。この異方性はコヒーレンス長と関連しており、磁場が c 軸方向に平行な場合と ab 面方向に平行な場合の H_{c2} はそれぞれ

$$H_{c2}(B||c) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{ab}^2} \quad (1.25)$$

$$H_{c2}(B||ab) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{ab}\xi_c} \quad (1.26)$$

と表わされる。上式より、表 1.1 に示す ξ_c 、 ξ_{ab} を用いると $H_{c2}(B||ab)$ は $H_{c2}(B||c)$ に比べて 5 倍程度高いことが分かる。同様に、 J_c においても異方性は大きく影響しており、磁束クリープのない理想的な J_c を考えた場合、

$$J_{c0} = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.27)$$

と表すことができる。ここで A 、 m 、 γ 、 δ はピンニングパラメータである。上式から分かるように、 J_c は温度と磁場に依存しており、 $B||ab$ と $B||c$ の J_c を考えると $B||ab$ における J_c が

高いことが分かる。ここで、REBCO 超伝導体では B_{c2} ではなく B_{irr} を用いて考える場合がある。

式(1.15)からも分かるように $B||c$ における B_{irr} が $B||ab$ に比べて低いため超伝導線材をマグネットコイルに応用する際、この異方性が問題となっており、この異方性の改善方法として 1.4.4 項で述べた磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。しかし、磁束ピンニング点にも様々な形状があるため一つの磁束ピンニング点(線状形状など)だけではなく、1次元と3次元(2次元)といった組み合わせが更なる磁場中超伝導特性の向上につながると考えられる。実際に、 $B||c$ 方向だけでなく、 $B||ab$ と $B||c$ 中間の印加磁場角度で磁場中 J_c の向上が報告されている[107]。

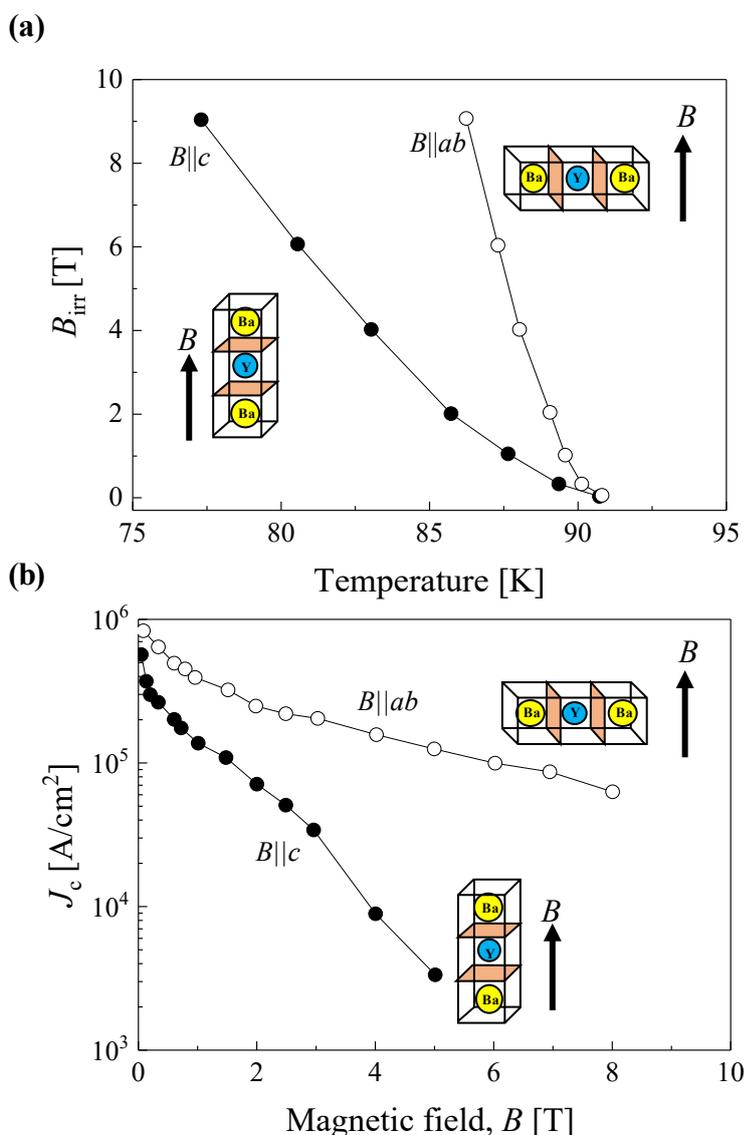


図 1.40 YBCO 単結晶試料の(a) B_{irr} 曲線, (b) 磁場中 J_c [108].
図中には結晶構造に対する磁場印加方向を示す.

1.5.2 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導線材の磁束ピンニング点のサイズ及び磁束線との相関距離

REBCO 超伝導線材の電力・医療機器といったマグネット応用には、1.5.1 項で述べたように等方的な磁場中超伝導特性が求められており、1.4.4 項で述べたように磁束ピンニング点の導入が必要である。しかし、磁束ピンニング点の導入においてもどのようなサイズ、密度、分布で導入するかは利用する運転環境(温度や磁場など)によってことなる。そこで本項では、REBCO 超伝導線材に磁束ピンニング点を導入するうえで重要な磁束のサイズ、間隔について述べる。

有効な磁束ピンニング点の大きさは一般的にコヒーレンス長 ξ の2倍程度で、大きくても小さくてもピンニング効果は小さくなると考えられている。ここで、REBCO 超伝導体の3 T の場合の理想的なピンニング点のサイズを考える。コヒーレンス長の長さは

$$\xi = \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

と表すことができ、 ξ_0 は不純物のない場合のコヒーレンス長(真性コヒーレンス長)である。ここで REBCO の ab 面方向及び c 軸方向の $T=0$ K における ξ_0 は、それぞれ $\xi_{ab}(0)=2.1$ nm、 $\xi_c(0)=0.4$ nm と与えられる[109]。図 1.41 にそれぞれの磁場方向におけるコヒーレンス長の温度依存性と印加磁場方向とコヒーレンス長との関係を示す。ここで、式(1.16)を用いて $T_c = 90$ K を有する超伝導体と考えたとき、液体窒素(77 K)における磁束のサイズは $2\xi_{ab} = 11$ nm、 $2\xi_c = 2.1$ nm となる。この時の、それぞれの磁場方向における磁束サイズの概略図を図 1.42 に示す。図から分かるように、印加する磁場方向により磁束サイズが異なる。次に、磁束サイズの角度依存性を図 1.43 に示す。ここで、磁束サイズの異方性は 1.3.3 項で述べた異方性パラメータ γ を用いて

$$\varepsilon(\theta) = \sqrt{\cos^2(\theta) + \gamma^2 \sin^2(\theta)} \quad (1.29)$$

と表すことが出来る[110]。図から分かるように、 c 軸方向から ab 面方向に印加磁場角度が変わるにつれて、磁束は円形から楕円形へと変化し、磁束サイズが異なる。

磁束ピンニング点の相関距離は、外部磁場強度に対し

$$a_f = 1.07 \sqrt{\frac{\phi_0}{B}} \quad (1.30)$$

で表される[51]。図 1.44 に磁束線間隔 a_f の磁場依存性を示す。図 1.27 から磁場が高くなるに従い、磁束線間隔が狭くなることが分かる。3 T の場合

$$a_f = 1.07 \sqrt{\frac{2.07 \times 10^{-15}}{3}} = 28 \text{ [nm]} \quad (1.31)$$

である。これらのことから、77 K、3 T における REBCO 超伝導体の理想的な磁束ピンニ

グ点のサイズは 11 nm、相関距離は 28 nm 程度であることが望ましい。しかしながら、磁場の増加に伴い磁束線は単体では振舞わず、群れを成した磁束バンドルとして動くことも念頭に置かなければならない。また、図 1.43 に示すように c 軸方向だけでなくあらゆる角度で有効な磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。

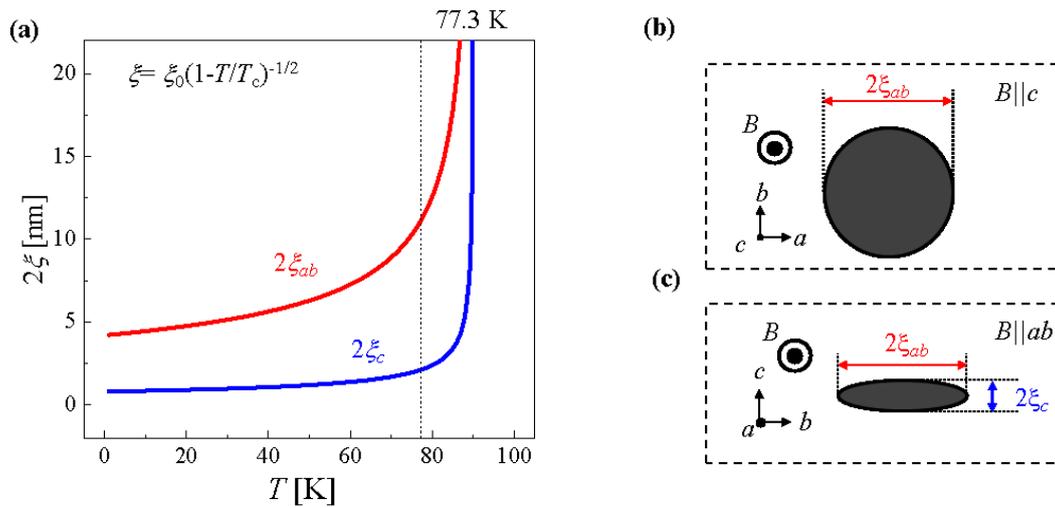


図 1.41 (a) ab 面方向及び c 軸方向におけるコヒーレンス長の温度依存性. (b) c 軸方向及び(c) ab 面方向に磁場を印加した場合のコヒーレンス長との関係を示す[109].

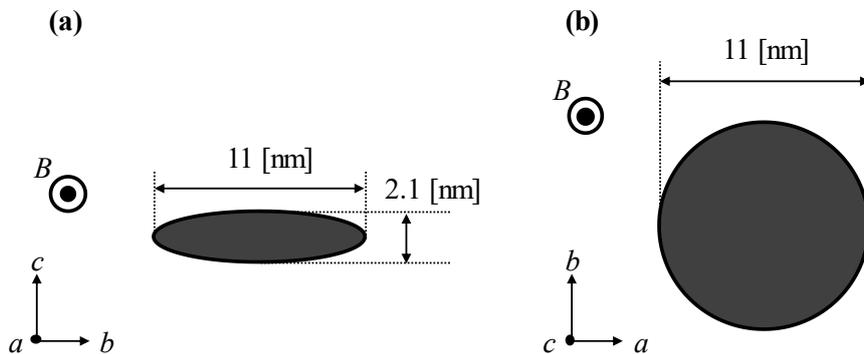


図 1.42 $T_c = 90$ K の REBCO 超伝導体における 77 K 下での(a) ab 面方向及び(b) c 軸方向に磁場が印加した場合の磁束サイズ.

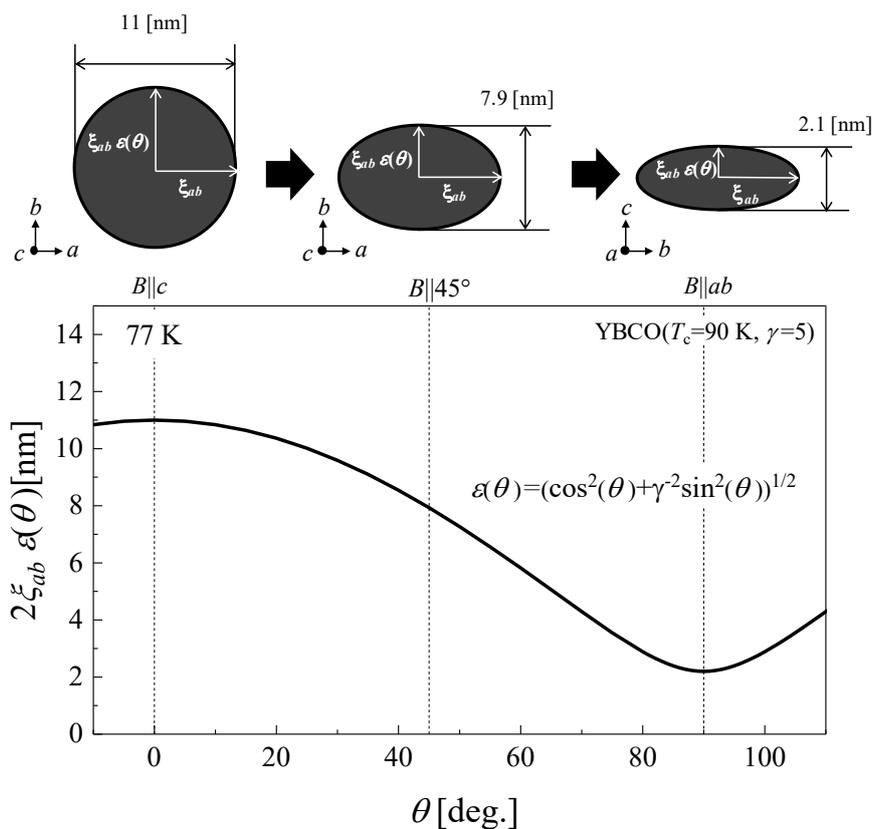


図 1.43 磁場印加角度と磁束サイズの関係[110].

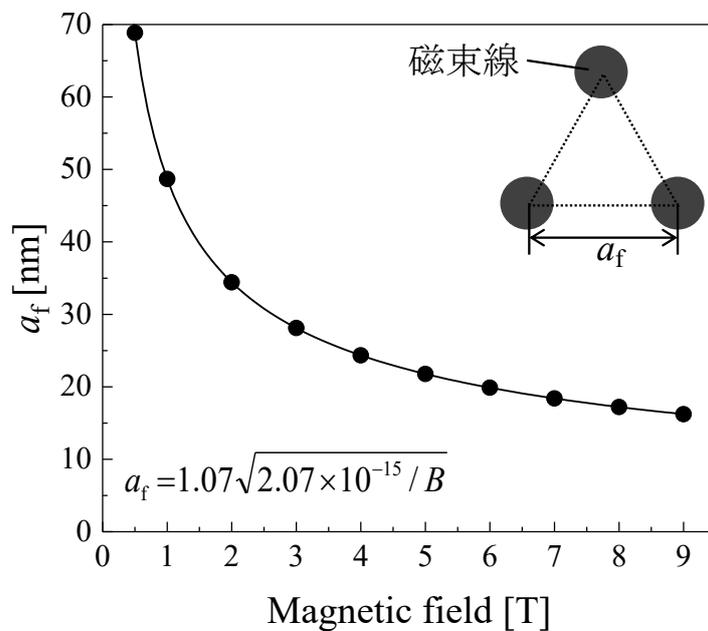


図 1.44 磁束線間隔(a_f)の磁場依存性[51].

1.5.3 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導線材の問題と構造

今日までに発見された様々な超伝導材料において、長尺線材の研究・開発が進められている。金属系超伝導体や MgB₂、鉄系超伝導体では PIT (powder in tube)法で長尺線材化が行われている。特に近年発見された鉄系超伝導体では既に 100 m 級の長尺線材の開発に成功し、4.2 K、10 T で $J_c = 12000 \text{ A/cm}^2$ と高い特性を得ることに成功している[111]。一方、銅酸化物系超伝導体である REBCO 超伝導線材は、超伝導材料が発見されて数十年が経過しているにも関わらず、実用化レベルに達していないのが現状である。

銅酸化物系超伝導線材を用いた長尺線材開発では、REBCO 超伝導線材だけでなく Bi 系超伝導線材の開発が進められている。Bi 系超伝導線材では、2004 年に 500 m 級の銀シース線材技術が開発され、2009 年には、約 2 km 長で 200 A/cm^2 の長尺線材の作製に成功し、線材販売が行われている[112, 113]。Bi 系超伝導体の線材化法とし PIT 法が用いられている。この方法は、構成元素となる原料粉末を混合・仮焼して前駆体を作製し、前駆体を金属間に充填する。充填した後、押し出しやなどを行い単芯線材とする。さらに線材を束ねて再度銀管に挿入し、これを加工することで多芯線が得られる。Bi 系超伝導線材は、異方性が大きく磁場中 J_c が低いことからマグネット応用には不向きであるが、磁場影響の少ない送電ケーブルへの応用が期待されており、既にプロトタイプが試作され送電試験が行われている。一方、REBCO 超伝導線材は Bi 系超伝導線材に比べて T_c が低い磁場中で高い J_c を示すといった優れた利点がある。しかし、REBCO 超伝導線材を実用的な超伝導電流を得るためには、電気伝導面である CuO₂ 面を揃えた c 軸配向だけでなく a 軸、 b 軸方向の面内方向をそろえた 2 軸配向構造(biaxially aligned structure)が求められる。そこで本項では

- 1) 結晶粒の配向性と J_c の関係
- 2) 2 軸配向金属基板

について述べる。

A 超伝導の配向性と J_c の関係

NbTi や Nb₃Sn などの金属系超伝導体は、クーパ対が空間的に等方的である s 波状態であるため、結晶粒の配向を必要とせず結晶粒間で大電流を流すことが出来る。一方、REBCO 超伝導体は図 1.45 クーパ対が CuO₂ 面において d 波状態であるため、図 1.45(a)に示すように理想的な状態で結合する必要がある。そのため、図 1.46 に示すように c 軸配向の 1 軸配向だけでなく、 ab 面方向をそろえた 2 軸配向が重要である。これまでに多くの研究者が J_c の結晶粒界各依存性を報告している[114]。図 1.47(a)に 5 K における[001]-tilt バイクリスタル SrTiO₃ 単結晶基板上 YBCO 薄膜の粒内 J_c で規格化した粒界 J_c の結晶粒傾角依存性、(b)に結晶粒傾角の概略図を示す[115]。結晶粒傾角が大きくなるにつれて J_c が急激に低下していることが分かる。また、 ab 面方向の傾角だけでなく c 軸方向の傾角などの研究も行われている。図 1.48 及び図 1.49 に(a)[001]-tilt、(b)[010]-tilt, valley、(c)[010]-tilt, roof、(d)[001]-twist バイクリスタル SrTiO₃ 単結晶基板 YBCO 薄膜の結晶粒傾角の概略図及び 77 K、4.2 K

の J_c の結晶粒傾角依存性を示す[112]。図 1.49 より、77 K 及び 4.2 K において結晶粒傾角依存性はほぼ同じ傾向であることが分かる。[001]-tilt の場合、2°以上で対数関数的に急激に減少することが分かる。このとき、自己磁場における J_c は結晶粒角(θ_{GB})に対して

$$J_c(\theta_{GB}) = J_c(0) \exp\left(-\frac{\theta_{GB}}{\alpha}\right) \quad (1.32)$$

と表すことが出来る。ここで、 α は $J_c(\theta_{GB})$ の減衰関数の傾きを表す特性角であり、 $\alpha = 3.2^\circ$ で 77 K、自己磁場において $J_c(0) = 3.2 \text{ MA/cm}^2$ が報告されている[117]。他の報告では、77 K において $\alpha = 4.0^\circ$ [118]、 4.4° [119]、4.2 K において $\alpha = 5.5^\circ$ [120] が報告されている。また、[001]-twist は[001]-tilt 以上に結晶粒傾角に対する J_c の依存性が大きく、結晶粒傾角の増大に伴い急激に減少していることが分かる。[010]-tilt, valley や [010]-tilt, roof の場合、3°までは $J_c^{s.f.}$ の低下が確認されていないことから、 c 軸方向の結晶粒傾角は面内方向(ab 面方向)の結晶粒傾角に比べて J_c 特性に影響を及ぼさないことが分かる。

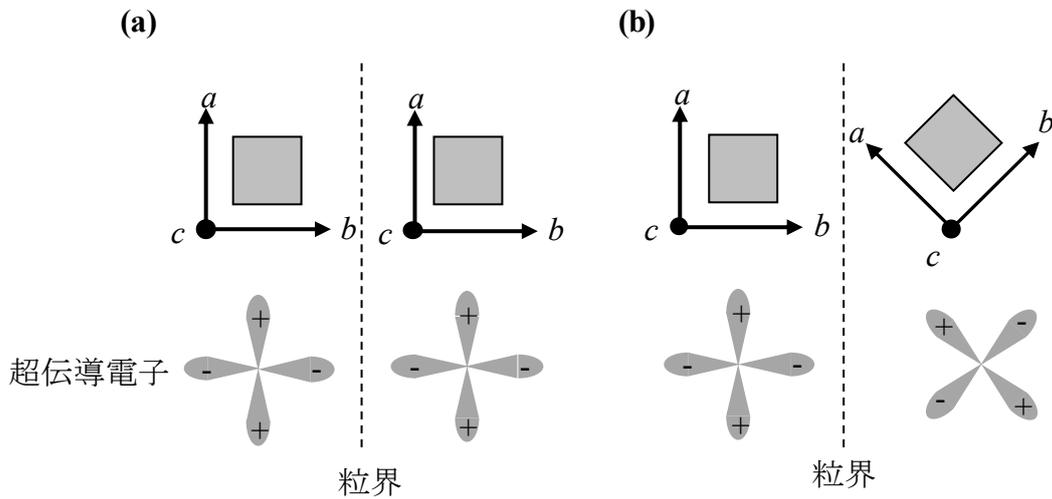


図 1.45 d 波超伝導体における(a)小傾角粒界, (b)大傾角粒界における超伝導の接合状況.

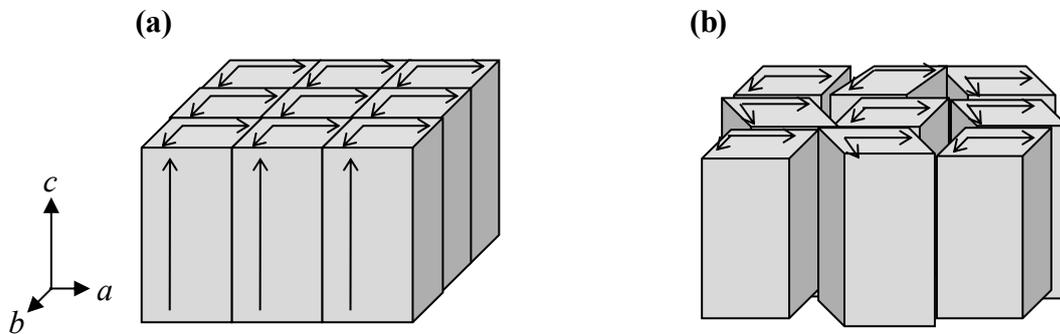


図 1.46 REBCO 超伝導体における(a)2 軸配向, (b)1 軸配向の概略図. d 波超伝導体において大電流を流す場合 1 軸配向だけでなく 2 軸配向が求められる.

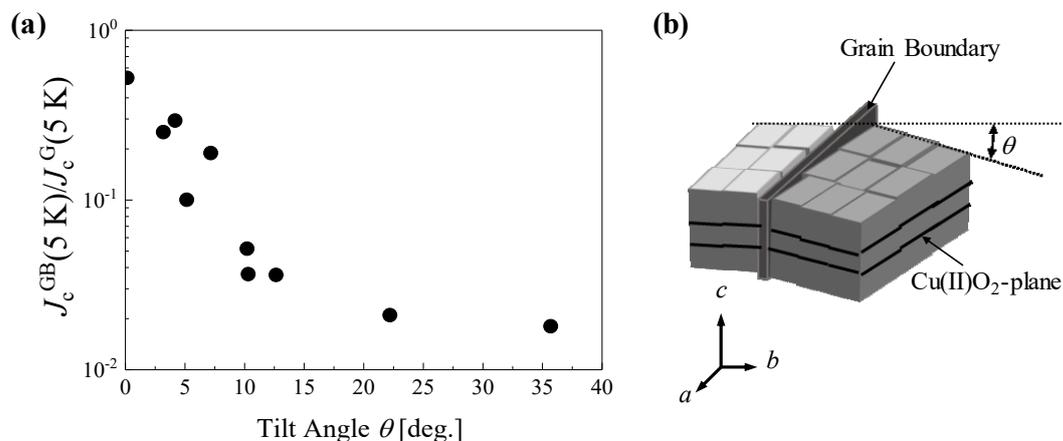


図 1.47 [001]-tilt バイクリスタル SrTiO₃ 基板上に作製された YBCO 薄膜の粒内 J_c (J_c^G) で規格化した粒界 J_c^{GB} の結晶粒境界角依存性[115].

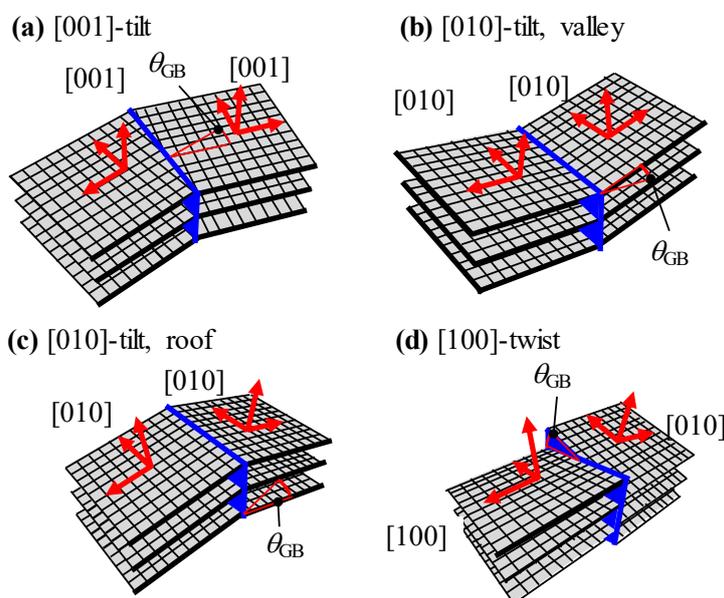


図 1.48 [001]-tilt、[010]-tilt, valley、[010]-tilt, roof、[100]-twist の結晶粒傾角の概略図[116].

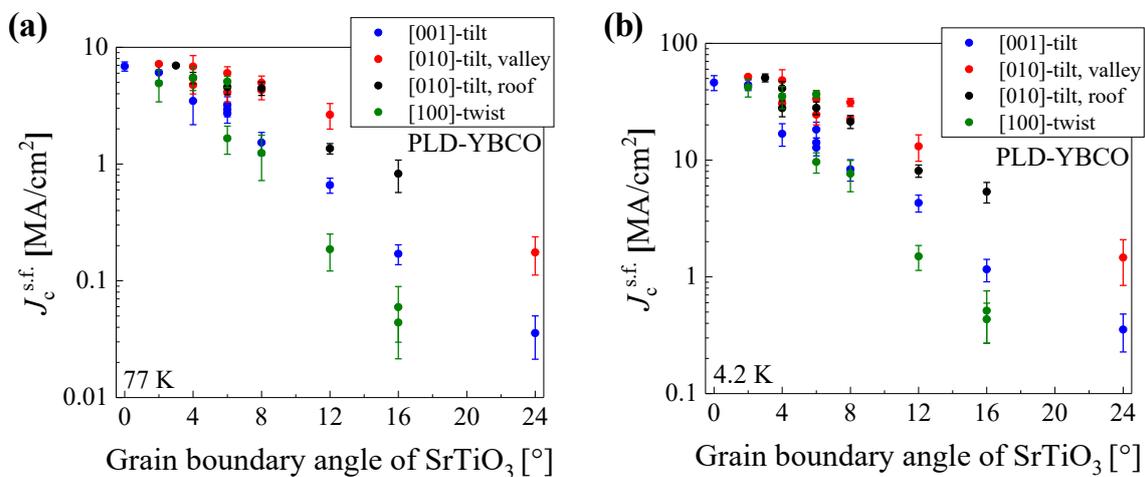


図 1.49 [001]-tilt、[010]-tilt, valley、[010]-tilt, roof、[100]-twist における J_c の粒傾角度依存性[116].

B 2 軸配向金属基板

これまで、多くの研究者が SrTiO_3 や LaTiO_3 といった単結晶基板上では良好な 2 軸配向した REBCO 超伝導薄膜の作製に成功している。上述したように、d 波超伝導体である REBCO 超伝導体のマグネット応用には金属テープ上に 2 軸配向した REBCO 相の作製が極めて重要である。金属テープ上に 2 軸配向させるためには、無配向金属テープ上に 2 軸配向した中間層を形成する方法、冶金学的に金属テープ自体を 2 軸配向させる方法の 2 種類がある。前者は、ion beam assisted deposition (IBAD)法[121]、後者は rolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS)法[122]がある。それぞれの方法と特徴について述べる。

① ion beam assisted deposition (IBAD)法

図 1.50(a)に IBAD 法により作製された超伝導線材の概略図を示す[121]。図に示すように無配向金属テープ上に配向した中間層を IBAD 法で作製する。中間層材料として Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)、 MgO 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)などがある。IBAD 法における中間層作製方法の概略図を図 1.51 に示す。IBAD 法は、無配向金属テープ上に GZO をスパッタ法で蒸着させるが、その際に Ar アシストイオンビームを基板に対して 55° で照射すると、GZO の $\langle 111 \rangle$ 方向がイオンビームに平行になり、 $\langle 100 \rangle$ 方向が基板に平行となる状態で蒸着され、GZO の 2 軸配向が得られる。近年では中間層として MgO が用いられており、これは GZO に比べて薄い膜厚で良好な配向性を得られ、成膜速度も大幅に早いためである。 MgO の場合、Ar アシストイオンビームを基板に対して 45° で照射する必要がある。また、この方法を改良した alternating beam assisted deposition (ABAD)法で無配向金属テープ上に 2 軸配向した YSZ の作製に成功している[123]。この方法は、イオンビームを交互に方向を変えて照射する方法であり、ヨーロッパの研究グループ(Bruker 社など)で行われている。

② rolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS)法

図 1.51(b)に RABiTs 法により作製された超伝導線材の概略図を示す[122]。RABiTS 法は 2 軸配向した金属テープを基板とする方法である。Al、Ni、Cu などの fcc 金属などを圧延と熱処理によって立方体集合組織を形成する。しかしながら Al の融点は REBCO の作製温度より低く、Cu は REBCO 作製条件下では基板と超伝導層との界面で厚い酸化銅の相を形成するなどの問題があり、現在では、Ni あるいは Ni に少量の合金元素を添加した金属テープが用いられている。しかし、REBCO は Ni と化学反応するなどの問題がある。更に格子ミスマッチが大きいため、2 軸配向した金属テープ上に別の中間層を蒸着し、その上に REBCO が作製されている。

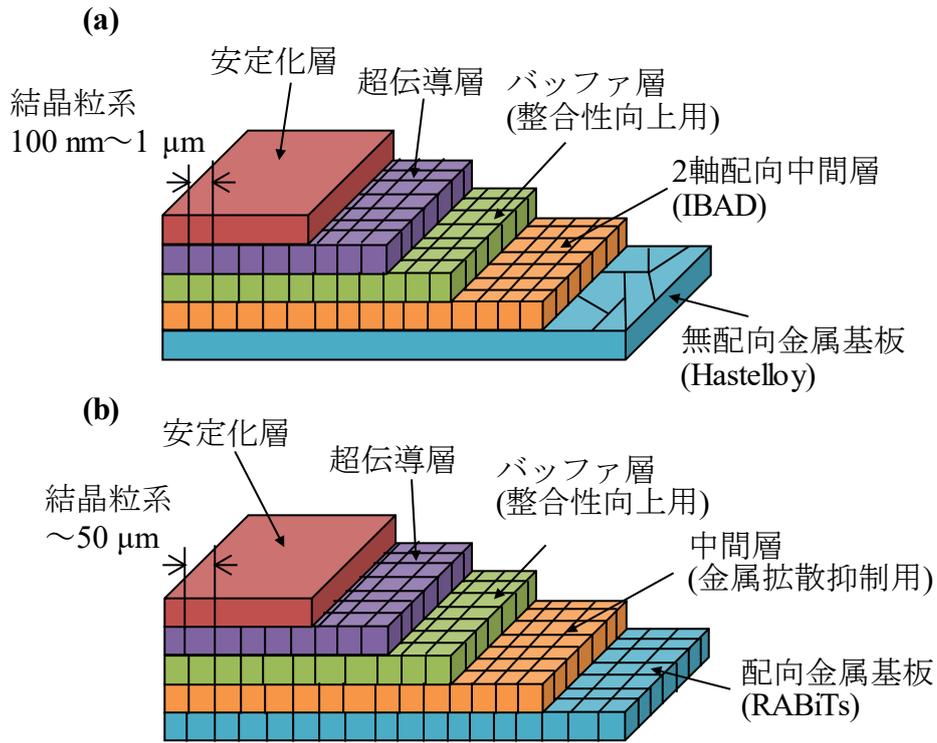


図 1.50 REBCO 超伝導線材の構造. (a)IBAD などの中間層配向型線材[121]、(b)RABiTs 法などの基板配向型線材[122].

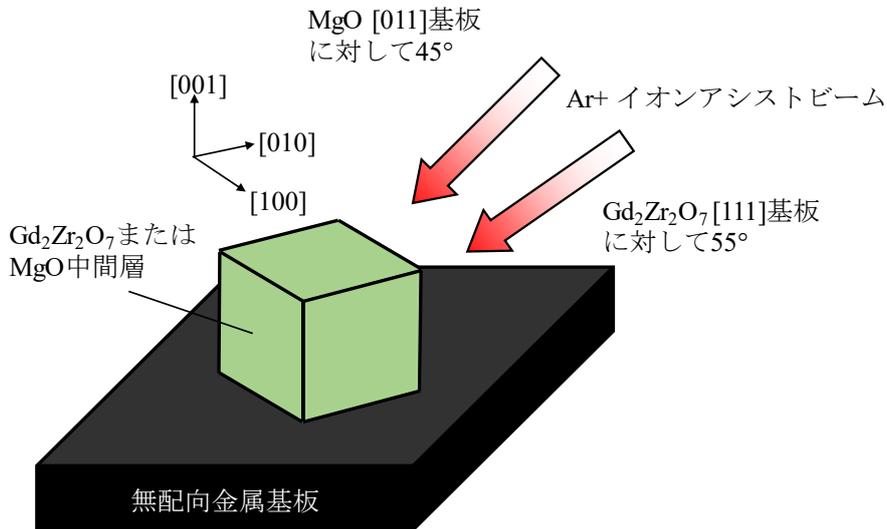


図 1.51 IBAD 法によるイオンアシストビームと中間層の結晶方位の関係.

1.5.4 REBa₂Cu₃O_{7-δ}超伝導線材の現状

REBa₂Cu₃O_{7-δ}(REBCO)超伝導線材は、直流超伝導ケーブルや発電機、SMES、MRI、重粒子加速器などの電力・医療機器に向けたマグネットの応用に期待されている。これらの電力・医療機器の応用には、数 10 km 以上の長い超伝導線材が求められている。そのため、各国の企業、研究所、大学が連携して精力的に研究開発が進められている。図 1.52 に日本、米国、中国、韓国、ヨーロッパの超伝導線材メーカーが用いている線材の断面概略図を示す [124-127]。各企業で様々な積層構造を有した基板上に超伝導層を作製している。配向基板を得る方法として、前項で述べた IBAD 法、RABiTS 法、ABAD 法が用いられている。超伝導層の作製には、様々な作製方法が用いられており、MOD 法、PLD 法、RCE 法、MOCVD 法が主な方法である。表 1.3 に図 1.52 に示した企業の長尺線材の長さ及び I_c を示す [124, 128-140]。また、短尺試料であるが金属基板上に作製された超伝導線材の I_c (もしくは J_c) を示す [126, 127, 130]。更に、Bi 系超伝導体及び Fe 系超伝導体の長尺線材の研究状況も示す [139, 141-143]。日本ではフジクラが PLD 法を用いて最も長い線材開発に成功しており、1040 m 長で 580 A (線材幅 $w=10$ mm) を得ている [132]。現在、磁束ピンニング点を導入した長尺線材の開発に注力しており、超伝導材料に EuBa₂Cu₃O_{7-δ} (EuBCO)、磁束ピンニング点として BaHfO₃ (BHO) を用いて更なる長尺化、高特性超伝導線材の開発を進めている。(株)昭和電線ケーブルシステムは TFA-MOD 法を用いて BaZrO₃ (BZO) ナノ粒子導入 (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} (Y,Gd)BCO 線材をドラム式バッチ炉で 300 A ($w=10$ mm)、500 m 長の超伝導線材の作製に成功している [124]。米国では、AMSC 社が TFA-MOD 法を用いて配向クラッド基板上に 570 m 長で 460 A ($w=10$ mm) の作製に成功している [128]。中国の Shanghai creative superconductivity technologies は、PLD 法を用いて 1000 m 長で 300 A ($w=10$ mm) の線材の作製に成功している [133]。100 m 長線材では 500 A の I_c 特性を得ており、更なる特性向上が期待される。また、MOD 法では、DyBa₂Cu₃O_{7-δ} (DyBCO) と YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) を交互に堆積させることで YBCO (もしくは DyBCO) 線材に比べて高い特性を示すことを報告しており [138]、現在、報告されている 500 m 長で 410 - 530 A ($w=12$ mm) の長尺線材の更なる特性向上が MOD 法においても期待される。韓国の SNAM は、Reel-to-Reel 式の反応性共蒸着法 (REC-DR: reactive co-evaporation by deposition & reaction) を用いて 1000 m 長で最大値が 800 A ($w=10$ mm) を超える特性を記録している [134]。これは、 I_c と L (線材長さ) の積 ($I_c \times L$) の評価で 80 万 Am と世界最高特性を示している。ヨーロッパでは様々な国が共同で研究が行われている。THEVA では、RCE 法で超伝導材料に DyBCO を用いて 100 m 長で 600 - 800 A ($w=10$ mm) の特性を記録している [124]。Bruker では、配向基板に ABAD-YSZ を用いて 150 m 長で 600 - 800 A ($w=10$ mm) の特性を記録している [133]。IFW では、PLD 法を用いて YBCO 層に BaHfO₃ (BHO) ナノロッドを導入し、短尺ではあるが、ABAD-YSZ 上に $I_c=390$ A、RABiTS 上に $I_c=300$ A を記録している [127]。ENEA superconductivity laboratory では、SrTiO₃ 単結晶基板上で高い特性を示している Ba₂Y(Nb,Ta)O₆ (BYNTO) 導入 YBCO 薄膜を実用金属基板の ABAD-YSZ 上に作製した。バッファ層である CeO₂ 層上に作製した場合、ダブルペロブスカイト構造を有す

る BYNTO はエピタキシャル成長しないことが確認された。そこで、 CeO_2 層上に YBCO 層を seed layer として導入し、その上に作製した結果、エピタキシャル成長した柱状の BYNTO ナノロッドの導入に成功し、 $J_c = 1.4 \text{ MA/cm}^2$ (77 K, 0 T)を得ており[130]、更なる特性向上が期待される。Bi 系超伝導線材では、住友電気工業が新しい超伝導線材の販売を開始している。これまでは、補強材としてステンレススチールや銅合金を用いていたが、この補強材にニッケル合金を用いることで、従来の 2 倍近い強度の線材の開発に成功している[139]。鉄系超伝導線材では、中国の Institute of electrical engineering, chinese academy of science が 2014 年に最初の 11 m 長の Sr122 の線材を報告し、 $J_c \sim 18400 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 10 T)を示している。2016 年に、世界で初めて 100 m 級の鉄系超伝導線材の開発に成功し、 $J_c > 12000 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 10 T)と高い特性を示していることを報告している[141]。

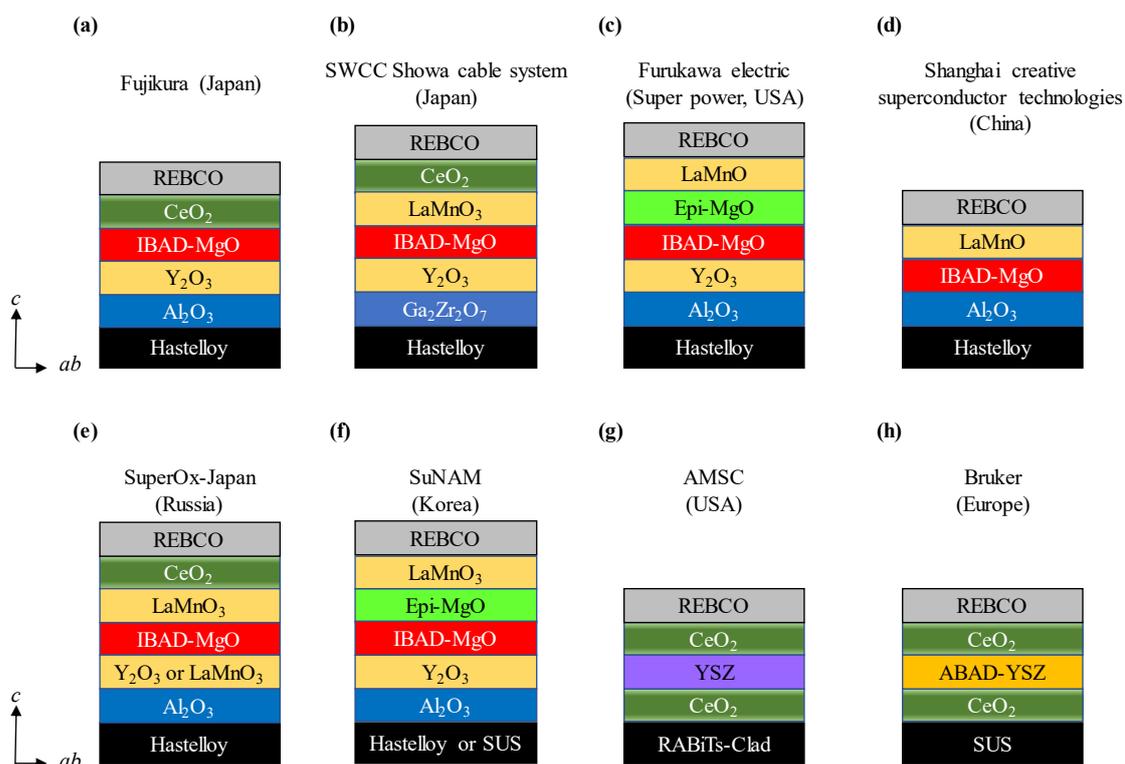


図 1.52 各線材メーカーにおける超伝導線材の断面概略図[124-127].

第一章 序論

表 1.3 各企業, 大学, 研究機関の超伝導線材の研究・開発状況[124-144].

企業、大学、 研究機関名	配向基板	超伝導層 作製方法	超伝導材料	線材長[m] / 線材幅[mm]	J_c [A] (T_c [K], B_c [T])
SWCC Showa Cable Systems	IBAD-MgO	MOD	(Y,Gd)BCO+BZO	500/10	~300 (77, 0)
				124/10	50 (77, 3)
Fujikura	IBAD-MgO	PLD	GdBCO	1040/10	580 (77, 0)
				1050/10	30 (77, 3)
			EuBCO+BHO ^{#1}	300/12	300 (77, 0)
				300/12	1786 (30, 2)
Super Power	IBAD-MgO	MOCVD	GdBCO+BZO	1065/10	282 (77, 0)
				130/10	1100 (30, 3)
			GdBCO	500/12	~450 (77, 0)
SuperOx	IBAD-MgO	PLD	GdBCO	550/4	100-150 (77, 0)
				550/12	300-500 (77, 0)
Sumitomo Electric	-	PIT	Bi 系	500/4.5±0.2	170-200(77, 0)
SuNAM	IBAD-MgO	REC-DR	GdBCO	1000/10	>800 (77, 0)
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Creative Superconductivity	IBAD-MgO	PLD	REBCO	1000/10	300 (77, 0)
				100/10	500 (77, 0)
		MOD	DyBCO/YBCO	100/12	430-550 (77, 0)
				500/12	410-530 (77, 0)
AMSC	RABiTS	MOD	REBCO+APC	570/10	460 (77, 0)
STI	IBAD-MgO	RCE	REBCO	100/12	716 (77, 0)
THEVA	ISD	RCE	DyBCO	60-100/10	600-800 (77, 0)
Bruker	ABAD-YSZ	PLD	YBCO+APC	100-150/10	600-800 (77, 0)
OXOLUTIA	IBAD-MgO	MOD (Inkjet printing)	YBCO	10/10	90 (77, 0)
ICMAB	ABAD	MOD	YBCO+BZO	Short sample	$J_c = 1.4 \text{ MA/cm}^2$ (77, 0)
Deutsche Nanoschicht, KIT	RABiTS	MOD	REBCO	140/10	310±10 (77, 0)
			GdBCO+BHO	Short sample	$J_c = 1.6 \text{ MA/cm}^2$ (77, 0)
IFW	ABAD-YSZ	PLD	YBCO+BHO	Short sample	~390
	RABiTS		YBCO+BYNTO ^{#2}		~300
ENEA Superconductivity Laboratory	ABAD-YSZ (YBCO seed layer) ^{#2}	PLD	YBCO+ BYNTO ^{#2}	Short sample	$J_c = 1.15-1.4 \text{ MA/cm}^2$ (77, 0)
Chinese Academy of Sciences、 Institute of Electrical Engineering	-	PIT	Fe 系 (Sr122)	115 m (7-filament)	$J_c > 12000 \text{ A/cm}^2$ (4.2, 10)
			Fe 系 (Ba _{0.6} K _{0.4} Fe ₂ As ₂)	Short sample	$J_c = 0.15 \text{ MA/cm}^2$ (4.2, 10)
CNR-Spin	RABiTS (PLD-CeO ₂ /NiW5%)	PLD	Fe 系 (FeSe0.5Te0.5)	Short sample	$J_c=1050 \text{ A/cm}^2$ (4.2, 0)
KIT	IBAD-MgO	PLD	Fe 系 (P doped Ba122)	Short sample	$J_c > 4 \text{ MA/cm}^2$ (4.2, 0)
National Institute for materials science	-	PIT	MgO	10 m long wire	$J_c = 8600 \text{ A/cm}^2$ (4.2, 10)

#1BaHfO₃ (BHO)を 3.5 mol %導入した EuBCO 線材の報告結果である.

#2 BYNTO: Ba₂(Nb_{0.5}Ta_{0.5})O₆ はナノサイズの柱状欠陥であり,サイズは直径 $d \sim 8 \text{ nm}$ である.

#3 seed layer として YBCO 層を膜厚 $t = 10-60 \text{ nm}$ 堆積している. seed layer がない場合は, $J_c = 0.25 \text{ MA/cm}^2$ (77K, 0 T)と低い特性を示すことが報告されている.

図 1.53 に各国の主要研究機関及び企業の長尺線材の Bi 系超伝導線材及び Y 系超伝導線材の $I_c A \times L$ km の推移を示す。図に示すように日本ではフジクラが PLD 法で高い $I_c \times L = 603.2$ A·km 示している。近年では、韓国の SuNAM が急激な成長を見せており、現在では前述したように最大 I_c 値は 800 m の長尺線材の開発に成功しており、最小 I_c 値における $I_c \times L$ 値は 625 A·km と世界最高値を示している。また、日本、米国及び韓国以外に中国やロシアにおいても $I_c \times L$ 値で約 300 A·km の長尺線材の開発に成功しており、今後の更なる特性向上及び長尺化が期待される。

上記で述べたように、様々な企業、研究機関で実用金属基板を用いた長尺超伝導線材の作製が行われている。超伝導線材の実用化に向けての課題点として、製造時間の短縮、超伝導特性の向上が挙げられる。製造時間の短縮では、MOD 法を例に述べると、仮焼成時間の短縮や本焼成時の結晶化時間の短縮である。超伝導特性の向上では、磁束ピンニング点の導入や超伝導層の更なる厚膜化である。今後、超伝導技術の実用化にはこれらの研究が必要不可欠である。

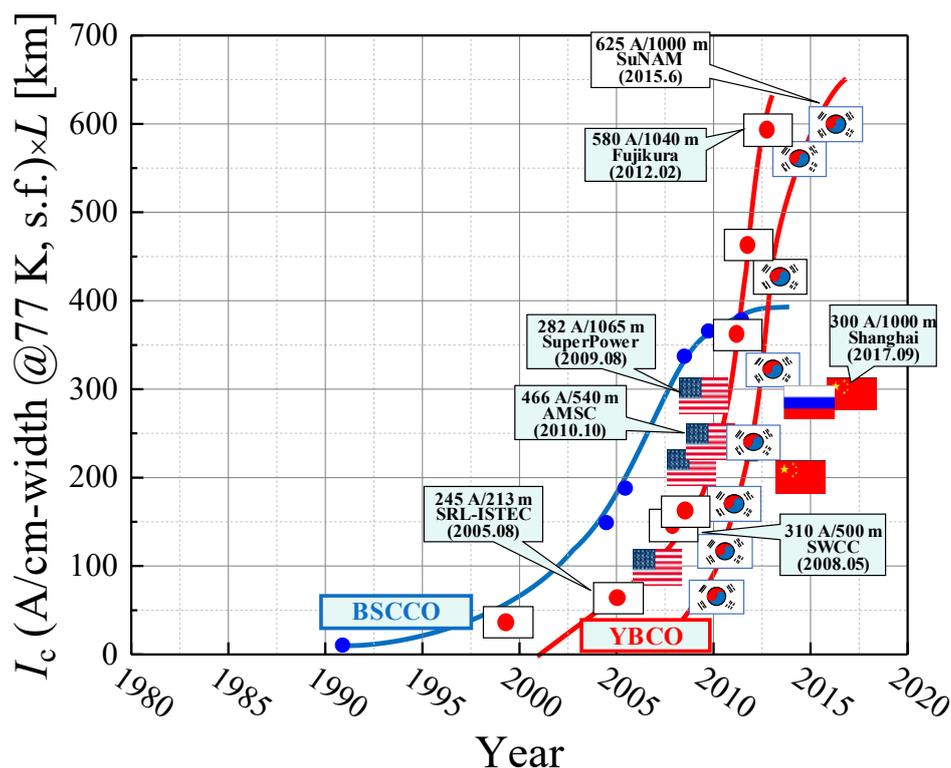


図 1.53 各国の Bi 系及び Y 系超伝導線材の $I_c A \times L$ km の推移[124].

1.6 本研究の背景と目的及び構成

本節では、本研究の背景を述べ、発電機や MRI、SMES、重粒子加速器といった電力・医療分野のマグネット応用に向けて、磁場中超伝導特性の向上方法の指針と本論文の構成について述べる。

1.6.1 本研究の背景

銅酸化物超伝導体である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE = rare earth: REBCO)超伝導線材は、高い T_c 、磁場中 J_c 特性を有することから、電力・医療機器といったマグネットコイル応用に期待されている。中でも、超伝導発電機や、癌診断装置である MRI、癌治療装置の重粒子線癌治療装置への応用の期待が大きい。しかしながら、現状、これらの応用機器に用いられているのは NbTi 線材などの金属系超伝導体が主である。この理由は、NbTi 線材において冷却コストでは液体 He を用いるためコスト高になるが、材料コストや製造コストの面で REBCO 超伝導線材に比べて安いためである。これらの解決方法として、①低コスト長尺線材作製プロセス、②高い超伝導特性が必要不可欠である。

REBCO 超伝導線材の低コスト長尺線材作製プロセスとして TFA-MOD (trifluoro acetates-metal organic deposition)法がある。この方法は、原料溶液の塗布・乾燥(仮焼)・本焼といったプロセスで、非真空プロセスであることから装置コストの低減、溶液塗布プロセスであるため高い材料収率であるため低コスト化が期待されている。実際に 1.5.4 項で述べたように(株)昭和電線ケーブルシステムや米国 AMSC 社は TFA-MOD 法で長尺かつ高い超伝導特性を得ることに成功している。しかしながら、図 1.54 に示すように TFA-MOD 法で作製された YBCO 線材は長手方向に局所的な I_c の低下が多く確認できる[145]。これは、本焼成時の成長環境(焼成温度(T)や酸素分圧($P(\text{O}_2)$))が原因であると考えられており、長尺線材の作製時の成長環境の変動が影響していると考えられる。実際に、他の PLD 法などのプロセスにおいて、成長環境の少しの変化が超伝導特性に大きく及ぼすことが報告されている。そのため、高特性な長尺超伝導線材には成長環境が変化しても高い超伝導特性を示す材料が求められる。

一方、TFA-MOD 法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)線材の磁場中 J_c 特性は、図 1.55 に示すように磁場の増加にともない J_c が急激に低下しており、現在の実用線材である NbTi 線材に比べて低い J_c 特性を示していることが分かる。これは、超伝導体に侵入した量子化磁束にローレンツ力が加わり、これが運動することで超伝導状態を破壊し、超伝導特性が低下するためである。そのため、磁場中 J_c の向上には磁束の運動を抑制する磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。

TFA-MOD 法で作製した YBCO 線材のコイル応用をする際には、図 1.56 に示すようにコイル端部では磁場が YBCO 結晶軸の c 軸方向や ab 面方向に平行に印加せず、あるなす角度で磁場が加わる。そのため、図 1.57 に示す YBCO 線材の 77 K、1 T の J_c の磁場印加角度依存性から分かるように c 軸方向や ab 面方向だけでなくあらゆる角度で高い磁場中 J_c を有す

る線材の研究・開発が求められている。そのため、前述したように磁場中 J_c の向上には磁束ピンニング点の導入は必要不可欠であるが、あらゆる磁場角度で有効な磁束ピンニング点の形状、サイズ、密度の制御が重要である。特に、TFA-MOD 法を用いて作製した REBCO 線材の磁束ピンニング点として $BaMO_3$ ($M = Nb, Sn, Zr$) ナノ粒子材料があり、超伝導相に影響を及ぼさずに (T_c や結晶性を低下させずに) 導入することに成功している[102]。更なる磁場中超伝導特性の向上には、ナノ粒子の微細化及び高密度化が重要である。

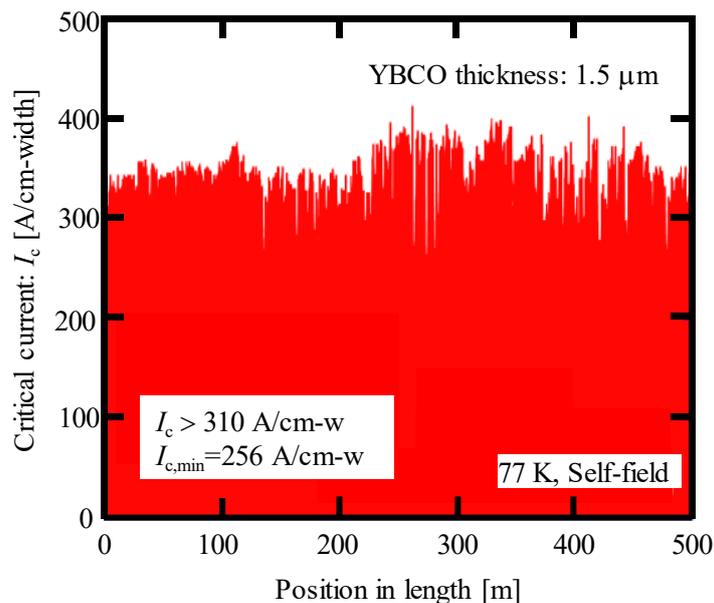


図 1.54 バッチ式焼成炉で作製した TFA-MOD YBCO 線材の長手方向の I_c 分布[145].

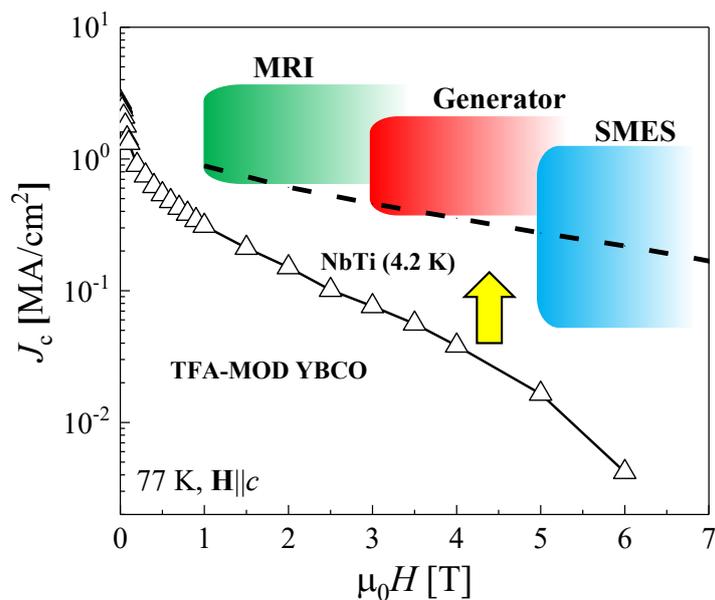


図 1.55 TFA-MOD YBCO 線材の磁場中 J_c 特性[146].

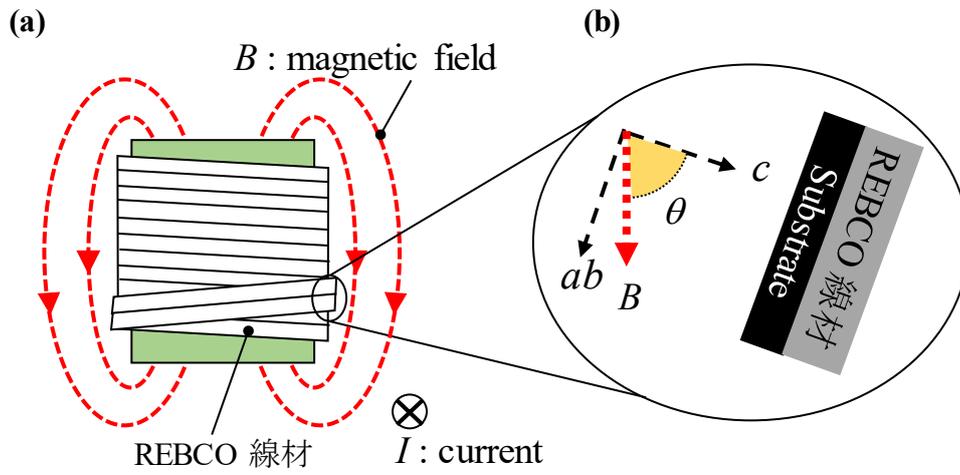


図 1.56 (a)YBCO 線材を用いたソレノイドコイルの概略図,
(b)コイル端部における磁場の印加角度の概略図.

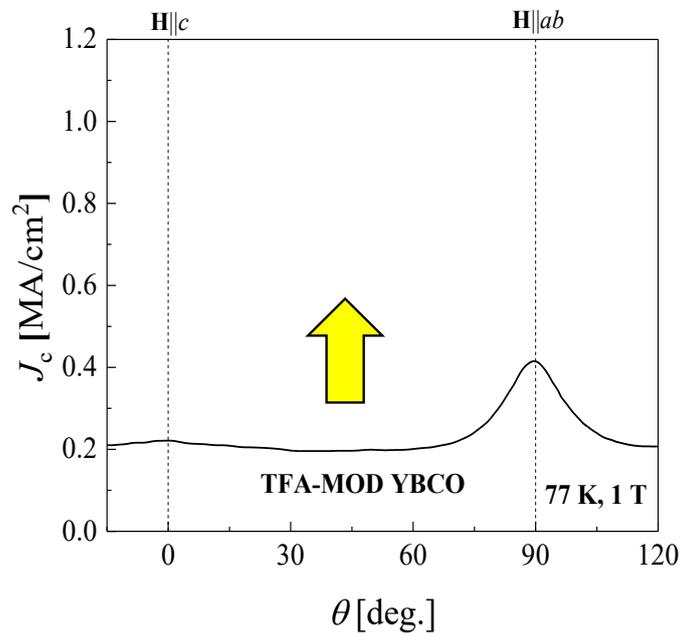


図 1.57 TFA-MOD 法で作製した YBCO 線材の J_c の磁場印加角度依存性[103].

1.6.2 本研究の目的

前項で述べた背景を踏まえて、本研究では TFA-MOD 法で作製した REBCO 超伝導線材の磁場中超伝導特性の向上を目的とする。そこで、本研究では、TFA-MOD REBCO 超伝導線材の実用化に向けて

- ① 作製条件の違いが REBCO 超伝導線材の超伝導特性に及ぼす影響に関する検討
- ② 中間熱処理導入及び膜厚制御によるサイズ及び密度制御した BaZrO_3 ナノ粒子導入 REBCO 線材の磁場中超伝導特性の検討
- ③ BaMO_3 ($M=\text{Zr, Hf}$) ナノ粒子導入 REBCO 線材の磁場中超伝導特性及び磁束ピンニング機構の解析
を行う

1.6.3 本論文の構成

本項では、本論文の構成を示す。

第一章では、超伝導現象、銅酸化物超伝導体である REBCO 超伝導体の諸特性に関して述べた後、本研究の背景、目的及び構成について述べた。

第二章では、本研究で用いた TFA-MOD 法の概要、TFA-MOD 法で作製した REBCO 線材の詳細な作製条件、作製した REBCO 線材の評価方法について述べる。

第三章では、YBCO より T_c の高い Gd、Sm を一部置換した(Y,Gd)BCO 及び(Y,Sm)BCO 超伝導材料を用いて、作製条件の異なる REBCO 超伝導線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討する。次に、REBCO 材料として(Y,Gd)BCO 線材を用いて CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いが(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討する。また、酸素アニール温度によるキャリア制御(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性について検討する。

第四章前半では、中間熱処理導入が高密度 BaZrO_3 (BZO) ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝特性に及ぼす影響について検討する。後半では、更に中間熱処理導入プロセスに加えて薄層化技術を用いて BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化を行い、これらの手法が BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝特性に及ぼす影響について検討する。

第五章では、BZO ナノ粒子とは異なる新たな BaHfO_3 (BHO) ナノ粒子を用いて、ナノ粒子のサイズ及び密度が(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。更に、第四章で得られた知見を基に、磁束ピンニング機構について検討する。

参考文献

- [1] Rudolf de Bruyn Oucoter: *Scientific American* **276** (1997) 98-103.
- [2] H. K Onnes: *Leiden Comm.* **124c** (1911) 20.
- [3] B. W. Roberts: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** (1976) 581.
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: *Phys. Rev.* **95** (2002) 597.
- [5] J. R. Gavaler: *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 480.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [7] J. F. Schooley, W. R. Hosler and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 474.
- [8] J. G. Bednorz, and K. A. Müller: *Z. Phys. B-Condensed Matter* **64** (1986) 189.
- [9] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka: *Chem. Lett.* **16** (1987) 429.
- [10] M. K. Wu, J. Ashbum, C. J. Tomg, P. H. Meng, L. Gao, Z. Huang, U. Q. Wang, and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [11] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988)
- [12] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. E. Ali, and A. M. Hermann: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1657.
- [13] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: *Nature* **363** (1993) 56.
- [14] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu: *Nature* **410** (2001) 63.
- [15] Y. Kamihara, H. Hiramatu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- [16] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [17] J. Zhao, Q. Huang, C. de al Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. C. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai: *Nature Materials* **7** (2008) 953.
- [18] W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 093714.
- [19] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen: *Physica C* **469** (2009) 452.
- [20] H. Hosono, K. Taneda, E. T. Muromachi, H. Kageyama, S. Yamanaka, H. Kumakura, M. Nohara, H. Hiramatsu, and S. Fujitsu: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 033503.

- [21] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin: *Nature* **525** (2015) 73.
- [22] A. P. Drozdov, M. I. Erements, and I. A. Troyan: *arXiv* **1412** (2014) 0460.
- [23] W. Meissner and R. Ochsendfeld: *Naturwissenschaften* **21** (1933) 787.
- [24] B. S. Deaver, and W. M. Fairbank: *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 43.
- [25] R. Doll, and M. Näbauer: *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 51.
- [26] Ed. (社) 低温工学協会: 超伝導・低温工学ハンドブック (オーム社, 1993) IV. 資料編, 第4章超伝導.
- [27] B. D. Josephson: *Phys. Lett.* **1** (1962) 251.
- [28] 下山淳一: 高温超伝導体(上)-物質と物理-(応用物理学会, 2014) 物質編 高温超伝導体の化学.
- [29] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: *Phys. Rev. B* **41** (1989) 1863.
- [30] 立木昌, 藤田敏三: 高温超伝導の科学 (裳華堂, 1999).
- [31] 十倉好紀: *日本物理学会誌* **45** (1990) 901.
- [32] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, and L. W. Rupp Jr: *Physica C* **165** (1990) 419.
- [33] J. Shimoyama, S. Horii, K. Otzshi, and K. Kishio: *MRS Proc.* **689** (2001) 265.
- [34] J. Shimoyama, S. Horii, K. Otzshi, and K. Kishio: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **689** (2002) 265.
- [35] J. Shimoyama, K. Kitazawa, k. kitazawa, K. Shimizu, S. Ueda, S. Horii, N. Chikumoto, and K. Kishio: *J. Low Temp. Phys.* **131** (2003) 1042.
- [36] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li, and M. Suenaga: *Physica C* **235** (1994) 2775.
- [37] K. Kitazawa, J. Shimoyama, H. Ikuta, T. Sasagawa, and K. Kishio: *Physica C* **282** (1997) 335.
- [38] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [39] J. M. Tarascon, W. R. Mackinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226.
- [40] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro, and Y. Iye: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1304.
- [41] S. Tsurumi, M. Hikita, T. Iwata, K. Semba, and S. Kurihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L856.
- [42] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, and Y. Nishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L18.
- [43] Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L64.

- [44] F. Prado, A. Caneiro, and A. Serquis: *Physica C* **295** (1998) 235.
- [45] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608.
- [46] Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L64.
- [47] F. Prado, A. Caneiro, and A. Sequis: *Physica C* **295** (1998)235.
- [48] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015-1032.
- [49] M. Sano, Y. Hayakawa, and M. Kumagawa: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [50] 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書, 1994).
- [51] 村上雅人: 高温超伝導の材料科学 (内田老鶴圃, 1999).
- [52] P. W. Anderson, and Y. B. Kim: *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39.
- [53] D. Braithwaite, G. Lapertot, W. Knafo, and I. Sheikin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 053703.
- [54] J. Jarpszynski, F. Hunte, L. Balicas, Youn-joung Jp, I. Raičević, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, F. F. Balakirev, L. Fang, P. Cheng, Y. Jia, and H. H. Wen: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 174523.
- [55] V. Braccini, A. Gurevich, J. E. Giencke, M. C. Jewell, C. B. Eom, D. C. Larbalestier, A. Pogrebnyakov, Y. Cui, B. T. Liu, Y. F. Hu, J. M. Redwing, Qi Li, X. X. Xi, R. K. Singh, R. Gandikota, J. Kim, B. Wilkens, N. Newman, J. Rowell, B. Moeckly, V. Ferrando, C. Tarantini, D. Marré, M. Putti, C. Ferdeghini, R. Vaglio, and E. Haanappel: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 012504.
- [56] Bo Chen, W. P. Halperin, Prasenjit Guptasarma, D. G. Hinks, V. F. Mitrovic acute, A. P. Reyes, and P. L. Kuhns: *Nature Phys.* **3** (2007) 239-242.
- [57] N. Ayai, S. Kobayashi, M. Kiuchi, T. Ishida, J. Fujikami, K. Yamazaki, S. Yamade, K. Tatamidani, K. Hayashi, K. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Osamura, J. Shimoyama, H. Kamiyo, and Y. Fukumoto: *Physica C* **468** (2008) 1747-1752.
- [58] S. A. Baily, B. Maiorov, H. Zhou, F. F. Balakirev, M. Jaime, S. R. Foltyn, and L. Civale: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 027004.
- [59] A. Gurevich: *Nature Materials* **10** (2011) 255-259.
- [60] Terry G. Holesinger, L. Civale, B. Maiorov, D. Mtthew Feldman, J, Yates Coilter, Dean J. Miller, Victor A. Maroni, Zhijun Chen, David C. Larbalestier, Wei Zhang, Martin W. Rupich, and Alex P. Malozemoff: *Adv. Mater.* **20** (2008) 391-401.
- [61] M. Tachiki, and S. Takahashi: *Solid State Commun.* **70** (1989) 291.

- [62] L. Civale, B. Maiorov, J. L. MacManus-Driscoll, H. Wang, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn, A. Serquis, and P. N. Arendt: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 2808-2811.
- [63] J. Gazaquez, M. Coll, N. Roma, F. Sandiumenge, T. Puig, and X. Obradors: *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 065009.
- [64] M. Rupich, D. Miller, M. Feldmann, T. G. Holesinger, Presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual Peer Review, Washington, D. C., 2006.
- [65] A. Malozemoff, T. G. Holesinger, D. M. Feldmann, R. Feenstra, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2005 Annual Peer Review, Washington, D. C., 2005.
- [66] Donald E. Morris, Andrea G. Markelz, B. Fayn, and Janice H. Nickel: *Physca C* **168** (1990) 153-160.
- [67] E. D. Specht, A. Goyal, J. Li, P. M. Martin, X. Li, and M. W. Rupich: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 162510.
- [68] E. A. hewat, M. Dupuy, A. Bourret, J. J. Capponi, M. Marezio: *Solid State Commun.* **64** (1987) 517-520.
- [69] V. Rouco, A. Palau, R. Guzman, J. Gazquez, M. Coll, X. Obradors, and T. Puig: *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 125009.
- [70] H. Safar, S. Foltyn, H. Kung, M. P. Maley, J. O. Willis, P. Arendt, and X. D. Wu: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1853.
- [71] B. Dam, J. M. Huibregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. Van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stäuble-Pümpin, and R. Griessen: *Nature* **399** (1999) 439-442.
- [72] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 701.
- [73] 村上雅人: 高温超伝導体の材料科学 (内田老鶴, 1990) 第 10 高温超伝導体におけるピンニング効果.
- [74] A. H. Li, H. K. Liu, M. Lonescu, X. L. Wang, S. X. Dou, E. W. Collings. M. D. Sumption, M. Bhatia, Z. W. Lin, and J. G. Zhu: *J. Appl. Phys.* **97** (2005).
- [75] T. Aytug, A. A. Gapud, S. Kang, H. M. Christen, K. J. Leonard, P. M. Martin, J. R. Thompson, D. K. Christen, R. Meng, I. Rusakova, C. W. Chu, and T. H. Johansen: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 114309.
- [76] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, and S. Horii: *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 616-620.
- [77] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, and Y. Shiohara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3275-3278.

- [78] D. Yokoe, T. Kato, H. Tobita, A. Ibi, M. Yoshizumi, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara: *J. Mater. Sci.* **48** (2012) 125-131.
- [79] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: *Nature Mater.* **3** (2004) 439.
- [80] J. L. MacManus-Driscoll, S. A. Harrington, J. H. Durrell, G. Ercolano, H. Wang, J. H. Lee, C. F. Tsai, B. Maiorov, A. Kursumovic, and S. C. Wimbush: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 034009.
- [81] C. V. Varanasi, P. N. Barnes, J. Burke, L. Brunke, I. Maartense, T. J. Haugan, E. A. Stinzianni, K. A. Dunn, and P. Haldar: *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) L37.
- [82] C. V. Varanasi, J. Burke, L. Brunke, H. Wang, M. Sumption, and P. N. Barnes: *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 063909.
- [83] A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, and S. Awaji: *Teion Kogaku* **48** (2013) 119-126.
- [84] L. Opherden, M. Sieger, P. Pahlke, R. Hühne, L. Schultz, A. Meledin, G. V. Tendeloo, R. Nast, B. Holzapfel, M. Bianchetti, J. L. MacManus-Driscoll, and J. Hänischb: *Sci. Rep.* **6** (2016) 21188.
- [85] A. Palau, "European progress toward nanostructure engineering in coated conductors", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 21, 2017.
- [86] Y. Shingai, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, F. Hirose, K. Koike, A. Saito, and S. Ohshima: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 2935.
- [87] H. Yang, H. Wang, B. Maiorov, J. Lee, D. Talbayev, M. J. Hinton, D. M. Feldmann, J. L. MacManus-Driscoll, A. J. Taylor, L. Civale, T. R. Lemberger, Q. X. Jia, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 93914.
- [88] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, and M. Sumption: *Nature* **430** (2004) 867.
- [89] H. Zhou1, B. Maiorov, S. A Baily, P. C. Dowden, J. A. Kennison, L. Stan, T. G. Holesinger, Q. X. Jia, S. R. Foltyn and L. Civale: *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 6.
- [90] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, and M. Sumption: *Nature* **430** (2004) 869
- [91] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 2727.
- [92] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3078.
- [93] Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L546.

- [94] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L11.
- [95] M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Physica C* **445-448** (2006) 643.
- [96] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, B. Maiorov, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, Y. Lin, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 032505.
- [97] W. Zhang, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 AnnualDOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [98] J. Hanisch, C. Cai, R. Huhne, L. Schults, and Holzapfel: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 122508
- [99] J. Hanisch, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, P9
- [100] A. K. Jha, and N. Khare: *Physca C* **469** (2009) 810-813.
- [101] R. Feenstra, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 AnnualDOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [102] M. Miura, B. Maiorov, J. O. Willis, T. Kato, M. Sato, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Civale: *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 035008.
- [103] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, and Y. Shiohara: *Applied Physics Express* **2** (2009) 023002.
- [104] J. Gutierrez, A. Llodes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Richart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors: *Nature Mater.* **6** (2007) 367-373.
- [105] 未踏科学技術協会超伝導科学技術研究会：これ1冊でわかる超伝導実用技術 (日刊工業新聞社, 2013) 第3章 これからの超伝導.
- [106] 放射線医学総合研究所: プレリリース 「世界初の超伝導技術を用いた重粒子線がん治療用の回転ガントリーが完成-小型・軽量化に成功し、普及を目指す-」 (http://www.nirs.qst.go.jp/information/press/2016/01_08.html) (2017)
- [107] A. K. jha, K. Matsumoto, T. Horide, S. Saini, P. Mele, A. Ichinose, Y. Yoshida, and S. Awaji: *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 114004.
- [108] Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya, and H. Takei: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1057.
- [109] 長村光造: 超伝導材料 (産業図書, 2000).
- [110] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur: *Rev. Mod. Phys.*, **66** (1994) 1125-1388.

- [111] Yanwei Ma, "Recent progress in Fe-based superconducting wires and tapes", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [112] K. Yamasaki, S. Kobayashi, T. Kato, K. Ohkura, M. Ueyama, J. Fujikami, N. Ayai, E. Ueno, M. Kikuchi, K. Hayashi, and K. Sato: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 674-680.
- [113] K. Hayashi: J. Japan Inst. Metals **74** (2010) 394-403.
- [114] H. Hilgenkamp, and J. Mannhart: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 485.
- [115] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 219.
- [116] R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More, and Goyal: Phys. Rev. B **79** (2009) 014515.
- [117] D. T. Verebelyi, D. K. Christen, R. Feenstra, C. Cantoni, A. Goyal, D. F. Lee, M. Paranthaman, P. N. Arendt, R. F. DePaula, J. R. Groves, and C. Prouteas: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1755-1757.
- [118] A. Gurevich and E. A. Pashitskii, Phys. Rev. B **57**, 13878 (1998)
- [119] Z. G. Ivanov, P. A. Nilsson, D. Winkler, J. A. Alarco, T. Claeson, E. A. Stepantsov, and A. Y. Tzalenchuk: Appl. Phys. Lett. **59**, 3030 (1991).
- [120] H. Hilgenkamp and J. Mannhart: Appl. Phys. Lett. **73** 265 (1998).
- [121] Y. Iijima, N. Kakimoto, O. Kohno, and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett, **60** (1992) 769.
- [122] A. Goyal, M. P. Paranthaman, and U. Schoop: MRS Bull. **29** (2004) 552.
- [123] A. Usoskin, L. Kirchhoff, J. Knoke, B. Prause, A. Rutt, V. Selskij, D. E. Farrell: : IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 3235-3238.
- [124] Y. Shiohara, "Basic materials research challenges for medical application of HTS R&D of 3-G coated conductors", presented at the 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalya, Turkey, April. 28, 2014.
- [125] C. Rubbia, "Superconductivity: A Game Changer for the industry of Energy", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [126] A. Palau, "European Progress toward nanostructure engineering in coated conductors", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 21, 2017.
- [127] M. Sieger, "Secondary phase pinning-enhanced YBCO films on technical templates", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 21, 2017.
- [128] Y. Shiohara, K. Nakaoka, T. Izumi, and T. Kato: J. Japan Inst. Materials **80** (2016) 406-419.
- [129] M. Sieger, P. Pahlke, J. Hänisch, M. Sparing, M. Bianchetti, J. MacManus-Driscoll, M. Lao, M. Eisterer, A. Meledin, G. V. Tendeloo, R. Nast, L. Schultz, B. Holzapfel: IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 7500305

- [130] F. Rizzo, "Effective vortex-pinning features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films with self-assembled $\text{Ba}_2\text{YTaO}_6/\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$ columnar defects, grown on ABAD-based metallic templates", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 21, 2017.
- [131] Drew W. Hazeiton, "Progress of Wire Development and Process Improvement on 2G HTS at Super Power", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [132] S. Fujita, "Development of long-length BMO doped REBCO coated conductors by hot-wall PLD process", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [133] Ulrich Betz, "Double-disordered HTS coated conductors and their assemblies aimed for ultra-high fields: large area tape", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [134] Jae-Hun Lee, "Progress in SUNAM's coated conductor manufacturing", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [135] M. Baecher, "Cost-effective production of HTS wires by chemical solution deposition", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [136] A. Calleja, "Multi-deposited inkjet printed YBCO on IBAD-MgO architectures for coated conductors", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [137] Y. Li, "Progress of REBCO coated conductor program at SJTU and SSTC", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [138] C. Cai, "Long-length REBCO coated conductors derived by reel-to-reel metalorganic solution and Ion-beam assisted deposition", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [139] S. Kobayashi, "Advances in Bi-2223 wire for high field applications", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [140] J. U. Huh, "HTS coated conductors buffer stack architecture improvements at STI", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [141] Y. Ma, "Recent progress in Fe-based superconducting wires and tapes", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [142] V. Braccini, "Fe(Se,Te) epitaxial thin films deposited on flexible metallic substrates", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.

- [143] K. Lida "Fluc pinning behavior of a $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ thin film on IBAD-MgO technical substrate", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [144] K. Kumakura, "Effect of wire fabrication by swaging on the microstructure and critical currents of in site PIT MgB_2 wires", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 21, 2017.
- [145] SWCC appraisal report of applied superconductivity infrastructure project (2009) III-194.
- [146] L. D. Cooley, P. J. Lee, and D. C. Larbalestier: Phys. Rev. B **53** (1996) 6638.

第二章 実験方法

本章では、本研究で作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO: RE=Y, Gd, Sm) 線材の作製方法である trifluoro acetate-metal organic deposition (TFA-MOD) 法及び使用装置の概要について述べる。更に、使用金属基板、各作製条件の詳細なパラメータ及び作製した線材の各種評価方法について述べる。

2.1 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の作製方法

本研究では、低コストプロセスの一つである TFA-MOD 法を用いて REBCO 薄膜を実用金属基板上に作製した。そこで、本節では、TFA-MOD 法の特徴と原理、成膜プロセスについて述べる。本研究で作製した線材の詳細な実験条件は、第 3 章以降の各章でも述べる。

2.1.1 TFA-MOD 法の特徴

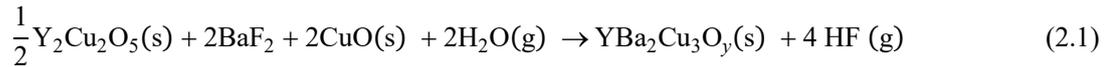
薄膜形成方法には大きく分けて、気相法、液相法の二つがよく知られている。気相法の中でも物理的手法と化学的手法と大別することが出来る。前者の手法として気相中で材料を分解し、基板上に堆積する手法(PVD: physical vapor deposition)、後者の手法として同様に気相中で材料を分解し、堆積に化学反応を用いて目的の物質を得る手法(CVD: chemical vapor deposition)がある。この気相法の超伝導薄膜の作製方法として、パルスレーザー堆積(PLD: pulsed laser deposition)法や有機金属化学気相堆積(MOCVD: metal organic chemical vapor deposition)、電子ビーム(EB: electron beam)蒸着、分子線エピタキシー(MBE: molecular beam epitaxy)が挙げられる。これらの作製方法は、成膜面積が狭い、REBCO といった多成分系化合物の組成制御が難しい、高真空装置を必要とするため製造コストが高いといった問題がある。

一方、液相法とは液相から固相を得る方法であり、原料として無機塩や金属有機化合物を有機溶媒に溶かし、成膜する方法である。一般的にこの方法を化学溶液析出(Chemical Solution Deposition: CSD)法と呼ばれる。この方法は、無機塩や有機金属化合物を溶媒に溶かすことが出来れば、基本的に成膜が可能であるため、様々な分野の薄膜作製に適用されている。この液相法の中でも有機金属化合物を出発原料とするものを metal organic deposition (MOD)法と呼び、トリフルオロ酢酸塩を用いた方法を TFA-MOD 法と呼ぶ[1-4]。これらの作製方法は、気相法に比べて多成分系においても均一に成膜が可能、組成制御が容易、成膜プロセスが単純である、高真空装置を必要としないため製造コストが低いといったメリットがある。

第二章 実験方法

TFA-MOD 法は、塗布・仮焼成を繰り返し行うことで厚膜化が可能である。しかしながら、すべてトリフルオロ酢酸(TFA: trifluoro acetate)塩の原料溶液の場合、熱分解に伴い発生する HF ガスが膜の飛散の要因となり超伝導特性に影響を及ぼすことが報告されている[7]。そのため、原料溶液作製時に F を含まないナフテン酸(naphthenic acid)塩を Cu のみ用いた溶液で良質な YBCO 薄膜の作製に成功している[8]。また、Cu にナフテン酸を用いた Cu-ナフテン酸(Cu-Naph, 分子式: $C_{22}H_{14}CuO_4$, 分子量: 354.16)塩の原料溶液の場合、図 2.2 の仮焼成後の膜断面 TEM 像に示すように膜内に空隙が多く存在し、本焼成後の膜においても多くの空隙が存在することが報告されている[9]。これは、熱処理工程で不均一な分解により炭素成分が残ったためと考えられる。そのため、環状構造を有する Cu-Naph ではなく炭素数の少ないかつ直鎖構造を有するオクチル酸を用いた Cu-オクチル酸(Cu-Oct, 分子式: $C_{16}H_{30}CuO_4$, 分子量: 349.95)を用いることで、低温で熱分解し炭素残渣が減少し、図 2.2(b)に示すように仮焼成の膜の空隙が減少し、本焼成後の膜では均一な膜を得ることに成功している[9]。

TFA-MOD 法は、図 2.2 に示すように $Y_2Cu_2O_5$ 、 BaF_2 、 CuO を前駆体として YBCO が結晶成長するプロセスであり、その時の YBCO の反応式は



で表される[10]。このときの反応速度の律速過程は生成する HF ガスの拡散が支配的であることが報告されている[10]。REBCO の結晶成長速度 R は、前駆体のガス各線係数が十分大きくモル体積値がガス領域と同一であると仮定すると

$$R = \frac{4v_{REBCO} D_g}{v_g \delta_g} \sqrt{K_c \frac{P_{H_2O}}{P_t}} \quad (2.2)$$

と表すことが出来る。ここで v_g 、 v_{REBCO} はガス領域と REBCO 結晶相のモル体積、 D_g 、 δ_g 、 K_c はガス領域の拡散係数、拡散境界層厚み及び平衡定数である。 P_{H_2O} 、 P_t は水蒸気分圧、全圧を示す。また、 v_g 、 D_g 、 δ_g は結晶化温度(T)、室温(T_r)、ガス流速(u)を用いて以下のように表すことが出来る。

$$v_g = X \frac{T}{P_t} \quad (2.3)$$

$$D_g = Y \left(\frac{T}{T_r} \right) \left(\frac{1}{P_t} \right) \quad (2.4)$$

$$\delta_g = Z \frac{1}{\sqrt{u}} \quad (2.5)$$

ここで X 、 Y 、 Z は定数である。また、式(2.2)は式(2.3)-(2.5)式を用いて以下のように表すことが出来る。

$$R = A \sqrt{\frac{u \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_t}} \quad (2.6)$$

A は定数である。これまで、管状炉を用いた単結晶基板上的短尺実験においては、ガス流量や水蒸気分圧、全圧力などの作製条件が REBCO 相の成長速度に及ぼす影響に関して報告されている[10]。

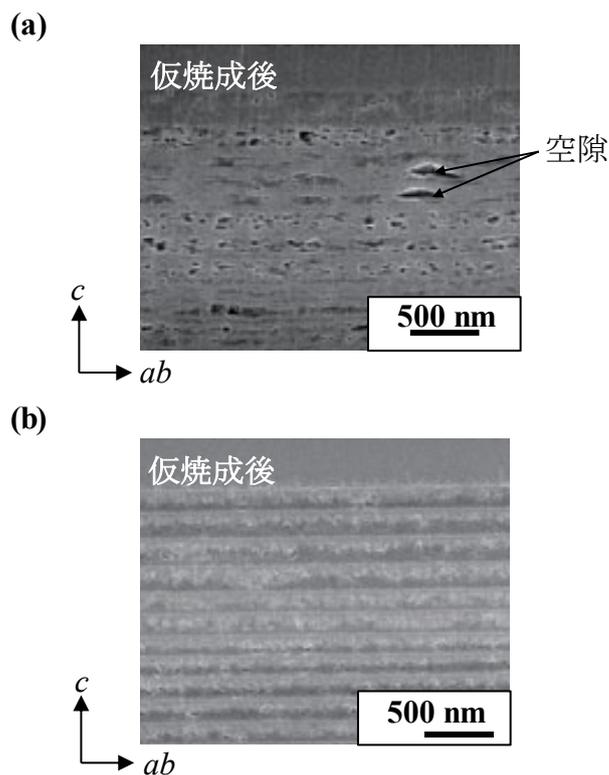


図 2.1 (a)Cu-Naph 及び(b)Cu-Oct を用いた仮焼成後の膜断面 TEM 像[9].

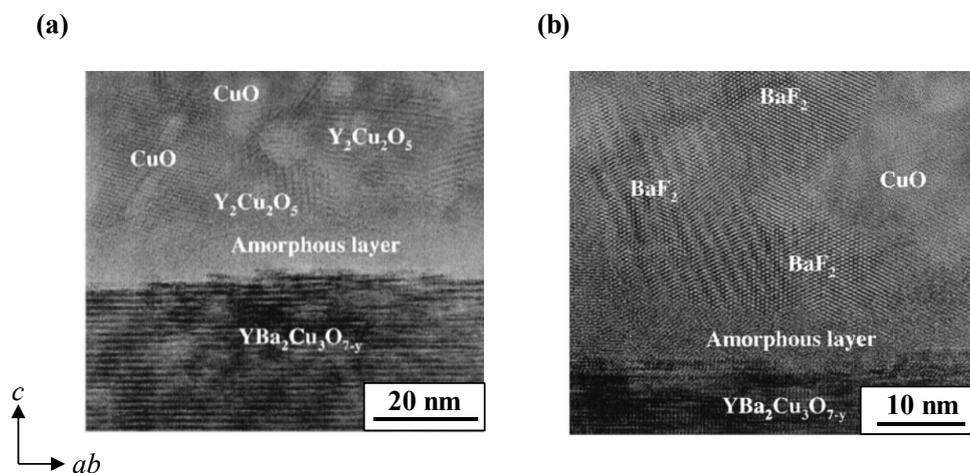
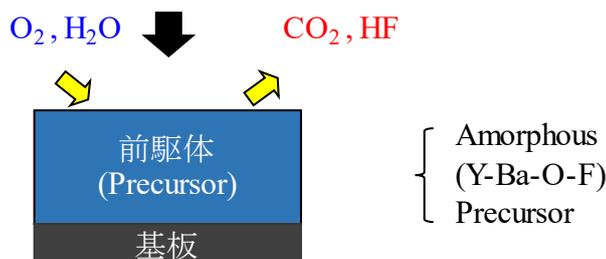


図 2.2 本焼成過程途中に取り出した試料の YBCO 結晶成長界面の断面 TEM 像[5].

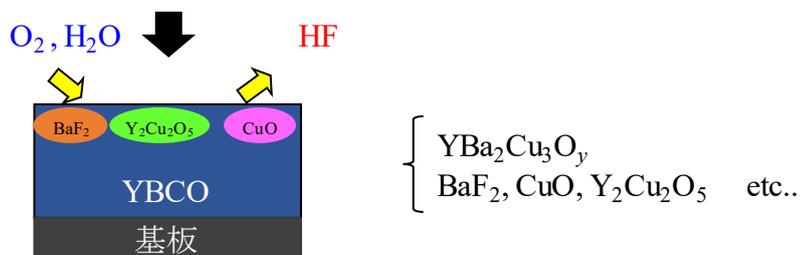
(a)塗布



(b)仮焼成



(c)本焼成



(d)酸素アニール

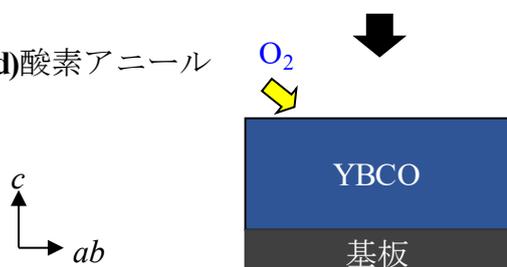


図 2.3 REBCO 超伝導線材の作製方法の概要. (a)塗布後のゲル膜の状態, (b)仮焼成後の状態, (c)本焼成後の状態, (d)酸素アニール後の状態.

2.1.3 TFA-MOD 法を用いた $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材作製プロセス

本研究の線材作製プロセスは図 2.3 に示すように大きく分けて、原料溶液の塗布、仮焼成（乾燥）、本焼成（結晶化）、酸素アニールの 4 つの手順に分けることが出来る。そこで、本項ではそれぞれの手順で用いた、作製条件や装置について述べる。

(1)塗布

例として図 2.4 に示すように YBCO を作製する際の原料溶液の合成・精製及び溶液の塗布までの流れを示す。図 2.4(a)及び(b)でトリフルオロ酢酸を基にした溶液を作製する。本研究では、2.1.2 項で述べたように Cu 元素のみ Cu-Oct とした溶液を用いた。塗布方法にはディップコート法やインクジェット法などがあるが、本実験ではスピスコート法を用いて均一なゲル膜を成膜した。

本研究で用いたスピスコーターの外観図及び成膜時に用いたプロフィールを図 2.5 に示す。本研究では回転数を 6000 rpm として 15 sec 維持することで均一なゲル膜を得た。この溶液を塗布する際、基板表面や成膜したゲル膜に余分な水分が付くと不均一な膜、熱処理時に悪影響を仮焼成膜に及ぼす。そのため、湿度を 20%以下となるように制御した環境下で溶液の塗布を行った。

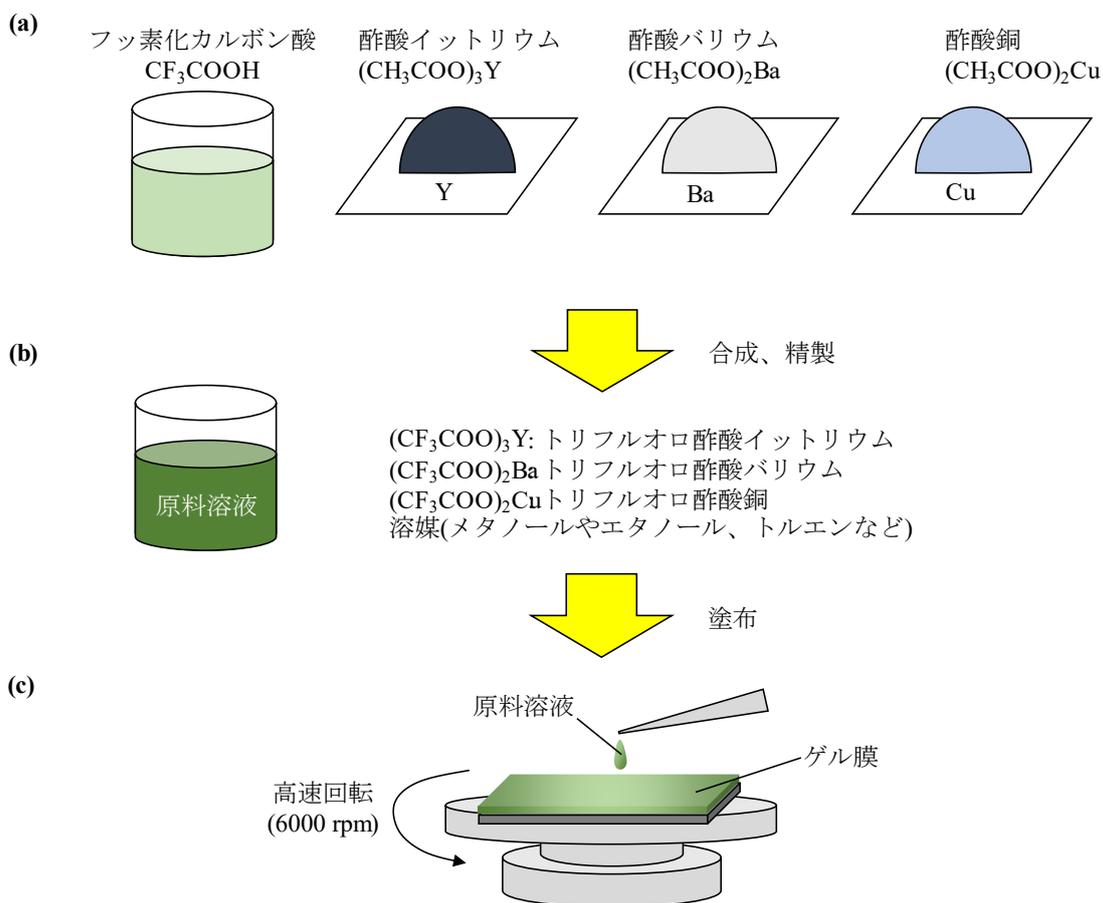


図 2.4 YBCO の原料溶液の(a)合成, (b)精製, (c)溶液塗布の流れ.

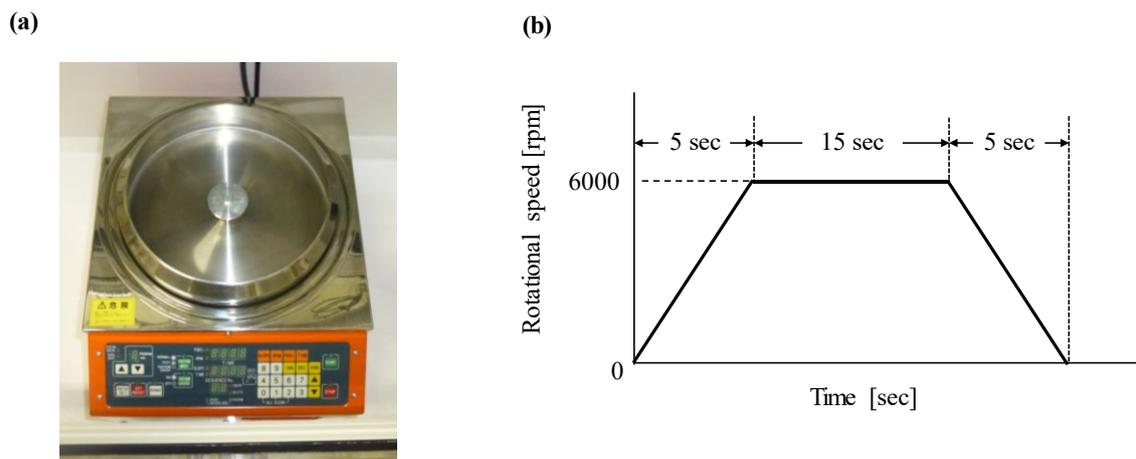


図 2.5 (a)スピナーの外観図及び
(b)成膜に用いたプロファイル.

(2) 仮焼成

塗布を行った後に有機成分を含有するゲル膜を、小型電気炉を用いて水蒸気を含む酸素雰囲気下で熱処理を行った。熱処理後の膜の状態は、Y、Ba、O、F が含まれたアモルファス(amorphous)状態であり、目的とする生成物の前段階にあたる状態である。これを、前駆体(precursor)と呼ぶ(図 2.3(b))。この熱処理で有機物を排除するため、 CO_2 及び HF ガスが発生する。

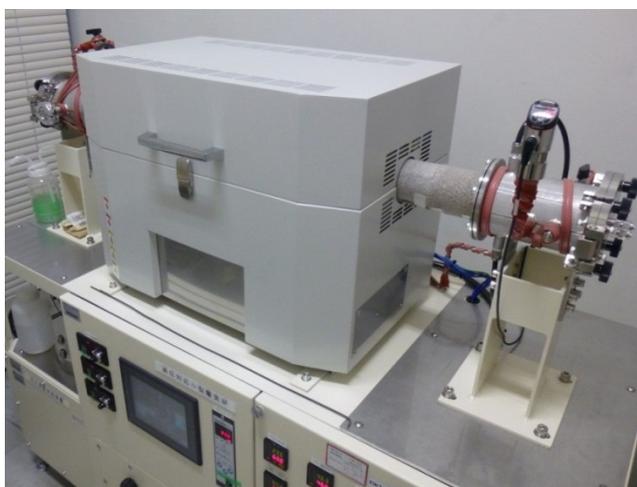
本研究で用いた雰囲気制御小型電気炉の外観図及び仮焼成における焼成プロファイルの概略図を図 2.6 に示す。小型電気炉内に塗布後の試料を入れる際、均一成膜したゲル膜に余分な水分を付着させ熱処理時に悪影響を仮焼成膜に及ぼすため、予め酸素ガスを流し、炉内をドライ雰囲気にした。熱処理は、 500°C と比較的低温で行った。この時、 300°C から水蒸気雰囲気になるようにした。

(3) 本焼成

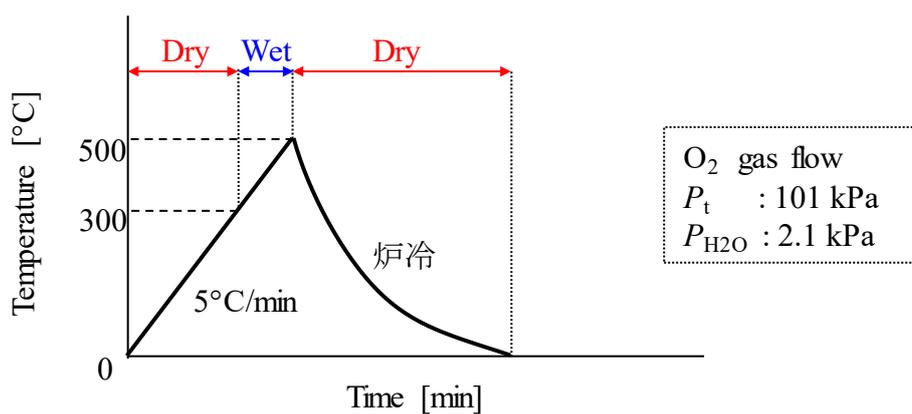
塗布と仮焼成を数回繰り返し、目的の膜厚を得た後に、本焼成として水蒸気を含む低酸素分圧下において $\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の高温で熱処理を行い、前駆体を結晶化させ YBCO 超伝導層を得た(図 2.3(c))。熱処理温度が低温の場合、 a/b 軸配向(以後 a 軸配向)することが知られている。一方、熱処理温度が高温の場合、中間層と超伝導層が反応し、超伝導特性を低下させることが報告されている[11]。また、熱処理時間が不十分な場合、中間生成物である $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ や BaF_2 、 CuO などの非超伝導層が膜内に存在し、超伝導特性を低下させる[12]。そのため、本焼成の最適化は超伝導特性の向上に必要不可欠である。

本研究で用いた雰囲気制御小型電気炉の外観図及び本焼成における焼成プロファイルの概略図を図 2.6(c)に示す。仮焼成時と同様に仮焼成後の試料を小型電気炉内に入れる際、予めガスを流し、炉内をドライ雰囲気にした。熱処理は前述したように $\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の高温で行う。この時、 400°C から水蒸気雰囲気になるようにする。

(a)



(b)



(c)

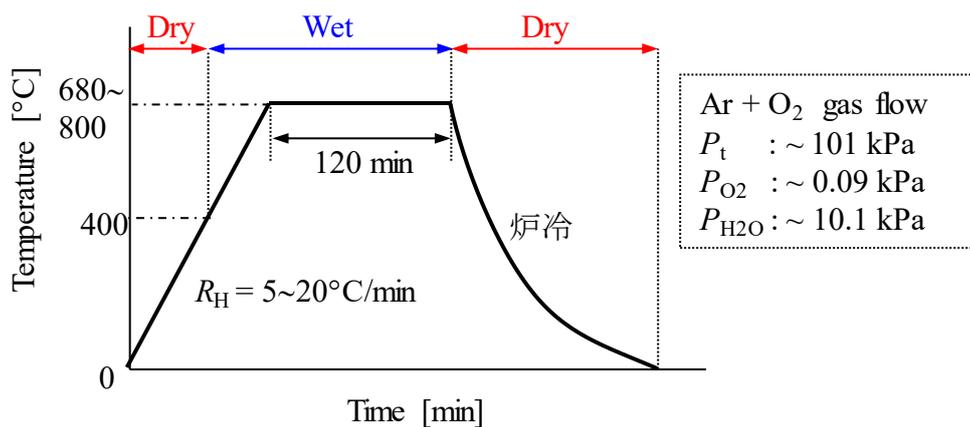


図 2.6 (a)雰囲気制御小型電気炉の外観図, (b) 仮焼成, (c)本焼成の焼成プロファイル.

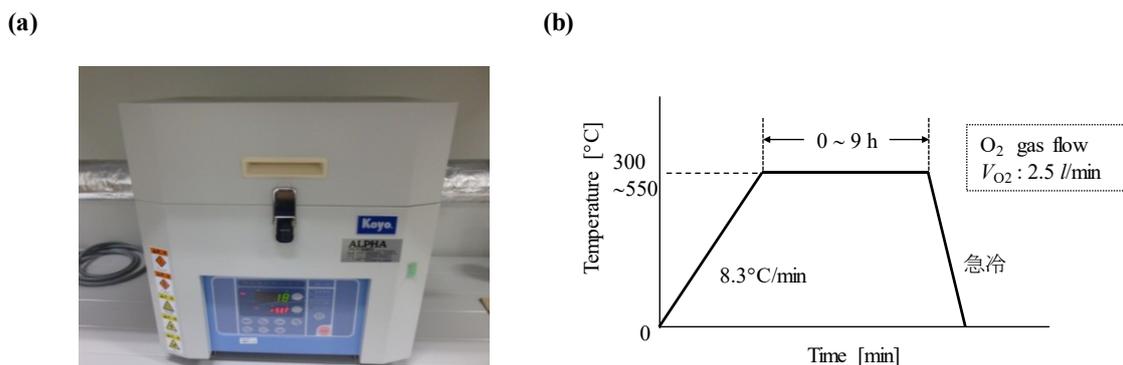


図 2.7 (a)小型チューブ炉の外観図及び(b)酸素アニールの熱処理プロファイル。

(4)酸素アニール

YBCO 線材は、酸素不定比であるため酸素量によってキャリア数が増減し超伝導特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。そのため、本焼成後の酸素アニール熱処理の最適化は重要な要素の一つである。

本研究で用いた酸素アニール用小型チューブ炉の外観図及び熱処理プロファイルの概略図を図 2.7 に示す。酸素アニールを行う際、ガス流量は 2.5 l/min で行い、10 kPa 加圧した状態で 300~550°C の温度範囲で酸素アニール処理を行った。

2.2 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材のエピタキシャル成長

現状、REBCO 線材の実用化には、coated conductors といった積層構造を必要としており。1.5.3 項で述べたように 1 軸配向ではなく 2 軸配向がさせることが重要である。そのため、REBCO 薄膜をエピタキシャル成長させる必要がある。ここで、エピタキシー(epitaxy)とは、基板の結晶方位と一定の方位関係を保ったまま結晶が形成されることである。

典型的なエピタキシャル成長の様式は、図 2.8 に示すように基本的に 3 つに分類されている。2 次元に層状に規則正しく成長(layer-by-layer)する様式を frank-van der merwe (FW)型 (フランク-ファンデルメルヴェ) (図 2.8(a))、成長初期は 2 次元成長で、ある臨界膜厚を迎えた後、漸次的に 3 次元成長になる様式を stranski-krastanov (SK)型 (ストランスキー-クラスタノフ) (図 2.8(b))、成長初期段階から 3 次元島成長が発生し、基板表面が完全に覆われない状態で結晶成長が行われる様式 volmer-weber (VW)型 (フォルマー-ウェーバー) (図 2.8(c))がある。いずれの様式も、基板との格子不整合性(lattice misfit)がおおきく影響しているが、これ以外の因子としてぬれ性(wetability)、成長時の過飽和度(supersaturation)などがある。

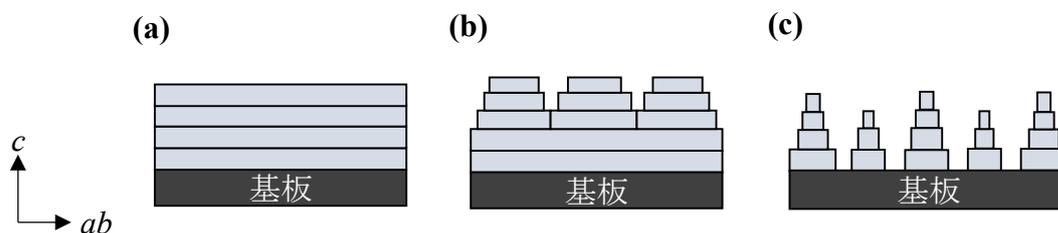


図 2.8 成長様式の概略図. (a) Frank-Van der Merwe 型, (b) Stranski-Krastanov 型, (c) Volmer-Weber 型.

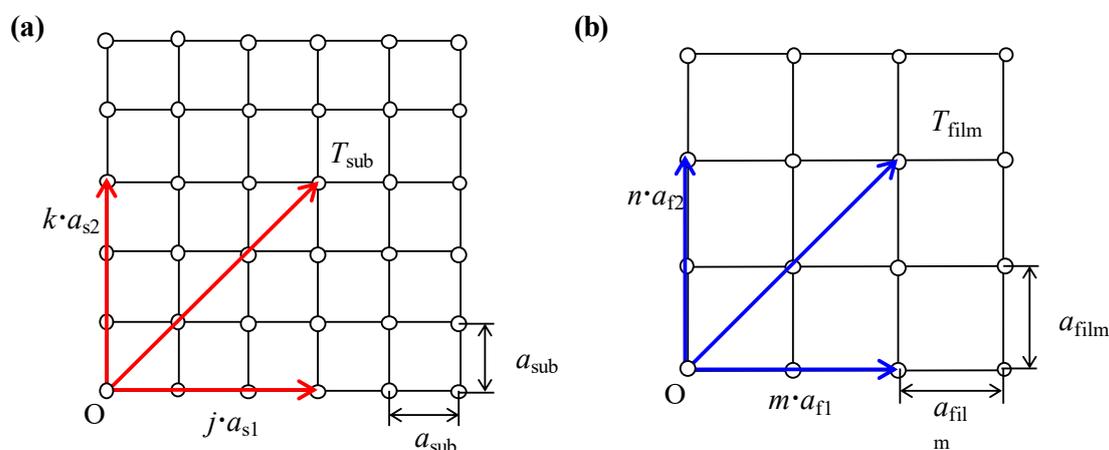


図 2.9 NCSL 理論で用いる(a)基板及び(b)膜の 2 次元結晶格子の概略図.

2.2.1 格子不整合性

REBCO 線材を作製する際、REBCO 材料と基板や中間層との格子不整合性は REBCO の結晶成長様式に大きく影響を及ぼす。格子ミスフィット F は、基板及び薄膜材料の格子定数を a_1 、 a_2 とするとき

$$F = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (2.8)$$

と与えられる。 F が大きいほど弾性歪エネルギーが大きくなり、基板との界面エネルギーが高くなり薄膜は VW 型で成長する。

エピタキシャル成長は、超伝導層だけでなくバッファ層にも求められている。基板とバッファ層、バッファ層と REBCO 超伝導体の格子定数を理論的に計算する方法として、near coincidence site lattice (NCSL)理論がある[13]。図 2.9 に示すように基板と膜の二つの結晶の二次元的なマッチングを考える。基板の格子定数を a_{sub} とし、互いに直交する大きさ a_{sub} の単位ベクトルを \mathbf{a}_{s1} 、 \mathbf{a}_{s2} とすると、基板の任意ベクトル \mathbf{T}_{sub} とその大きさは以下のように表

すことが出来る。

$$T_{\text{sub}} = j\mathbf{a}_{s1} + k\mathbf{a}_{s2} \quad (2.9)$$

$$|T_{\text{sub}}| = a_{\text{sub}}\sqrt{j^2+k^2} = a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} = L_{\text{sub}} \quad (2.10)$$

同様に、膜の格子定数を a_{film} とし、お互いに直交する大きさ a_{film} の単位ベクトルを \mathbf{a}_{f1} 、 \mathbf{a}_{f2} とすると、膜の任意ベクトル \mathbf{T}_{film} とその大きさは

$$T_{\text{film}} = m\mathbf{a}_{f1} + n\mathbf{a}_{f2} \quad (2.11)$$

$$|T_{\text{film}}| = a_{\text{film}}\sqrt{m^2+n^2} = a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}} = L_{\text{film}} \quad (2.12)$$

と表すことが出来る。ここで、 j 、 k 、 m 、 n はともに任意の整数である。二つの結晶の原点 O を重ねて回転させた時、 \mathbf{T}_{sub} 、 \mathbf{T}_{film} が一致する条件は $L_{\text{sub}}=L_{\text{film}}$ であり、その時の回転角度 θ は

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{k}{j}\right) \pm \tan^{-1}\left(\frac{n}{m}\right) \quad (2.13)$$

で表すことが出来、 $L_{\text{sub}}=L_{\text{film}}$ が完全に一致しない場合の不整合性の程度を表す格子不整合性 δ_m は次式で表される。

$$\delta_m = \frac{2(L_{\text{sub}} - L_{\text{film}})}{L_{\text{sub}} + L_{\text{film}}} = \frac{2(a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} - a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}})}{a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} + a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}}} \quad (2.14)$$

このように NCSL 理論は、2つの格子間において、これらの格子同士がある回転角 θ で面に回転した場合における整合性を計算し、数値として表すことが可能である。

2.2.2 濡れ性

濡れ性は、一般的に図 2.10 に示すよう基板上に結晶核が成長し濡れ角 θ をなして接触したとするとヤングの関係式から

$$\sigma_{\text{LC}} \cos\theta = \sigma_{\text{LS}} - \sigma_{\text{SC}} \quad (2.15)$$

となる。ここで、 σ_{LC} と σ_{LS} 、 σ_{SG} は基板 S、成長相 C、液相 L のそれぞれの間の界面エネルギーである。基板と液相間の界面エネルギーが大きい場合では、基板と液相が直接接触するよりも結晶相の界面エネルギーが低くなるので、基板は成長相で完全におおわれる状態になる(図 2.11(a))。この状態になると膜は、FM 型で成長していく。一方、基板と成長相が接触するよりも液相の方が、界面エネルギーが低い場合、基板上に結晶核は形成されない(図 2.11(c))。図 2.11(b)の中間の場合では、基板上に成長相が部分的にできるので VW 型に成長していく。一般的に酸化物はイオン結合がつよいので、結晶構造の違いによる異なった原子配列から生じる電化不均衡が界面エネルギーに大きく寄与する。つまり、基板材料の結晶構造の類似性が重要となる。

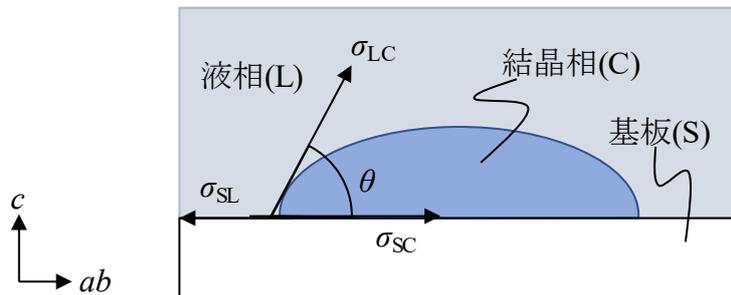


図 2.10 界面エネルギーと接触角の関係.

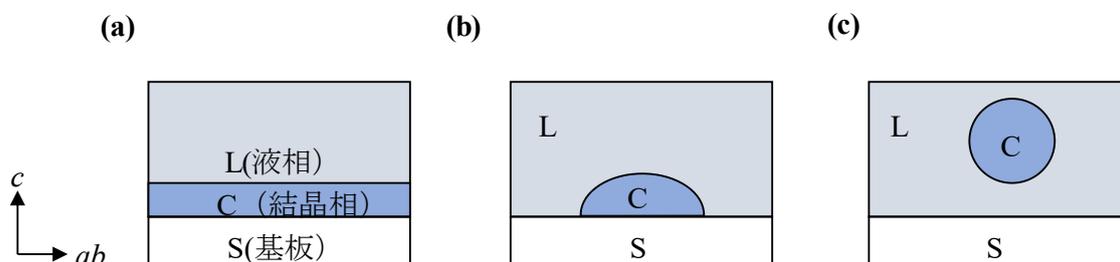


図 2.11 界面エネルギーによる結晶相の形成様式.基板上に結晶相が(a)形成される様子, (b)部分的に形成される様子, (c)形成されない様子.

2.2.3 過飽和度

過飽和度 α は、実際の蒸気圧 P 、飽和蒸気圧 P_0 とすると

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0} \quad (2.16)$$

と定義される。飽和蒸気圧は、温度 T と圧力 P によって決まる。つまり、薄膜の過飽和度は薄膜製作時の基板温度、酸素分圧によって値が異なり、成長様式も異なることになる。REBCO 薄膜の成長様式は、表 2.2 に示すように成膜方法、基板、膜厚などの違いにより様々な報告がなされている[14-16]。表 2.2 から分かるように MgO 基板を用いても、膜厚が増加するに従い 2 次元核(2D: 2-dimensional nuclei)成長からスパイラル(spiral)成長に変わることが報告されている。また、同じ膜厚においても SrTiO₃ (STO)基板のように REBCO 超伝導体と同じ結晶構造である場合、MgO 基板に比べ厚膜においても 2D 成長をしていることが分かる。これらの報告より基板の結晶構造、格子定数及び超伝導層の膜厚により成長様式が異なることがわかる。

表 2.2 作製方法, 基板材料及び膜厚の異なる REBCO 薄膜の成長様式[17-19].

作製方法	基板材料	薄膜材料	膜厚 t [nm]	成長様式
sputtering	STO	YBCO	140	スパイラル成長
PLD	MgO	YBCO	$t < 10$	2D 成長
			$t > 10$	スパイラル成長
PLD	STO	YBCO	$t < 40$	2D 成長
			$t > 40$	スパイラル成長
MOCVD	MgO	SmBCO	$t < 20$	2D 成長
			$t > 20$	スパイラル成長

2.3 成膜基板

基板やバッファ層は、エピタキシャル成長する薄膜の成長様式や結晶性、微細構造などに大きく影響を与える。よって、薄膜を作製する際には、目的に応じた基板を選択する必要がある。一般的に基板やバッファ層に必要とされる基本的な性質には、

- 成膜温度における薄膜材料と基板材料との格子不整合性が小さい
- 薄膜材料と基板材料の熱膨張係数の整合性
- 薄膜材料と基板材料の結晶構造の類似性
- 成膜温度下における構造相転移がない
- 低誘電率や低誘電損失

などが挙げられる。表 2.3 に REBCO 薄膜の基板として用いられている代表的な単結晶基板及びバッファ層の諸性質及び YBCO との格子不整合性を示す。ここで、図 2.12 に単結晶基板及び YBCO との格子定数の温度依存性を示す[17]。YBCO 薄膜を作製する 700~800°C の温度領域では PrGaO₃、LaGaO₃、NdGaO₃ が比較的格子不整合性が良好であることが分かる。しかしながら、PrGaO₃ の場合では基板育成時にクラックや双晶が入り良好な基板作製が困難、LaGaO₃ の場合では図 2.12 から分かるように構造相転移がある、NdGaO₃ の場合では格子不整合性が良好であるが価格が高価という問題がある。LaAlO₃ は格子不整合性が良好であるが約 500°C で構造相転移し双晶となる問題がある。

一方、バッファ層として CeO₂ は YBCO との格子不整合性も比較的良好であり、図 2.13 に示すようにアシストイオンビームではなく PLD 法で製膜した場合、膜厚の増加に伴い $\Delta\phi$ が低減することが確認されている[19]。この現象を自己配向現象と呼ぶ。また、この現象による結晶粒が高配向化するだけでなく、目的の $\Delta\phi$ を得るまでの作製時間が大幅に短縮する結果も得られている。そのため、現状、多くの企業で CeO₂ をバッファ層として採用されている。

また、近年では図 2.14 に示すように IBAD-MgO を成膜する前に Y₂O₃ のベッド層を導入すること同じ CeO₂ 層の膜厚においても Y₂O₃ ベッド層非導入に比べて導入したほうが高い結晶性を示すことが報告されている[20]。

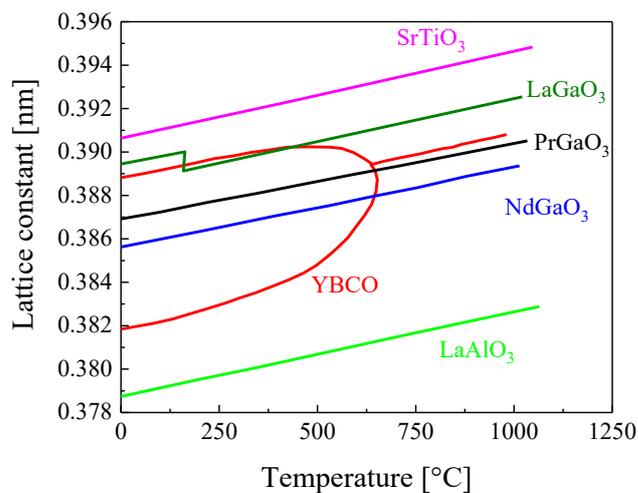


図 2.12 代表的な単結晶基板と YBCO の格子定数の温度変化[17].

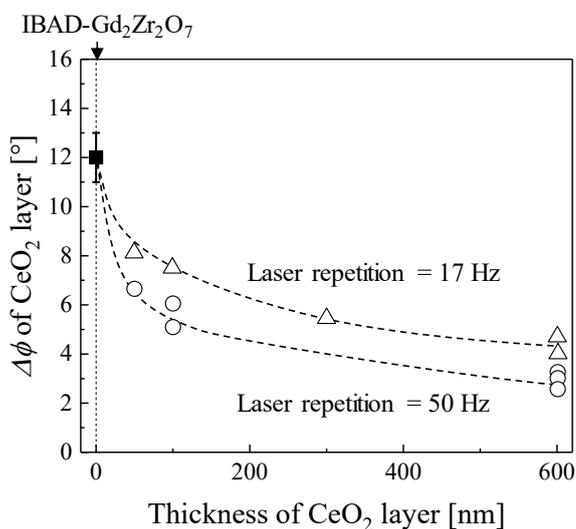


図 2.13 CeO₂ バッファ層の膜厚に対する面内配向性[19].

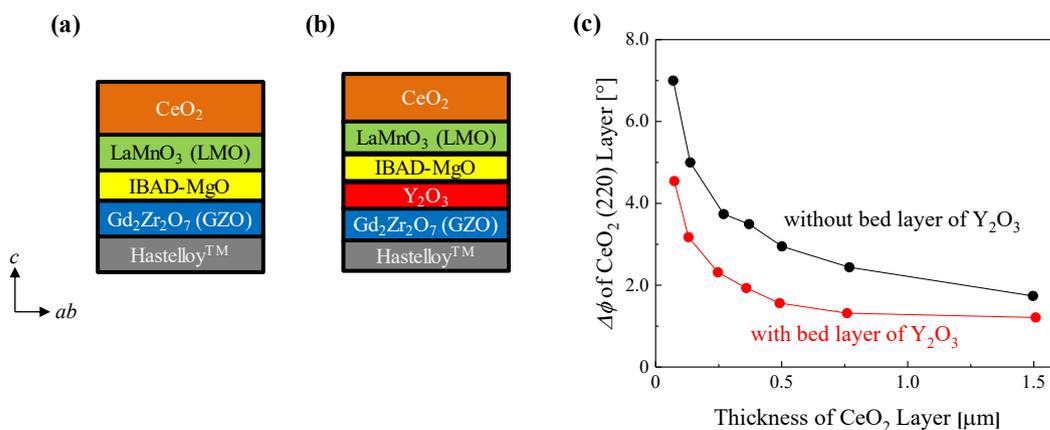


図 2.14 実用金属線材の(a)Y₂O₃ ベッド層無し, (b) Y₂O₃ ベッド層有りの断面概略図及び (c)Y₂O₃ ベッド層有無による CeO₂ バッファ層の膜厚に対する面内配向性[20].

表 2.4 金属基板における各層の材料, 膜厚, 2 軸配向の有無及び成膜方法(左図に金属基板の断面概略図を示す).

構造	材料	厚さ	2軸配向有無	成膜方法
CeO ₂	CeO ₂	1000 nm	2配向	PLD法
LaMnO ₃ (LMO)	LaMnO ₃	7 nm	2配向	スパッタリング法
IBAD-MgO	MgO	5 nm	2配向	IBAD法
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	14 nm	なし(アモルファス)	スパッタリング法
Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (GZO)	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	56 nm	なし(アモルファス)	スパッタリング法
Hastelloy TM	Hastelloy (Ni合金)	1000 μm	なし	圧延

2.4 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材の作製方法

本節では、3 章以降述べる REBa₂Cu₃O_{7-δ}(REBCO)線材作製に用いた金属基板、塗布溶液、仮焼成条件、中間熱処理及び本焼成条件について述べる。

2.4.1 金属基板

本研究では、国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST: National institute of advanced industrial science and technology)から提供して頂いた配向中間層を有する金属基板を用いて実験を行った。本研究で使用した金属基板の構造、各層の材料、膜厚、2 軸配向の有無、成膜方法について表 2.4 に示す。

本研究では、3 種類の金属基板を用いて実験を行った。表 2.5 に Y₂O₃ ベッド層の有無による CeO₂ バッファ層の結晶性を示す。表から分かるように、Y₂O₃ ベッド層を導入した基板は Y₂O₃ ベッド層を導入していない基板にくらべて *c* 軸配向性及び面内配向性共に高い結晶性を示している。第 3 章で CeO₂ バッファ層の結晶性が(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

2.4.2 塗布溶液

本項では、本研究で使用した塗布溶液の組成、金属モル濃度及び薄層化技術の概要について述べる。表 2.6 に本研究で使用した塗布溶液の組成、金属モル濃度及び 1 回厚の膜厚を示す。この時の 1 回厚の膜厚は、図 2.5 に示す回転数 6000 rpm で成膜した場合である。また、仮焼成の条件は、すべて一定とし図 2.6(b)に示す条件で行った。

図 2.15 に仮焼成後の微細構造観察及び膜厚方向の組成分析結果の概略図を示す。組成分析の概略図に示すように、1 回膜の上層部では Ba と Zr 元素が少なく、Cu 元素が多いことが報告されている。塗布、仮焼成を数回繰り返した多層膜においても Ba、Zr、Cu 元素の分布は周期的になっている。そのため、塗布溶液の粘性や塗布環境を制御することで Ba、Zr 元素の多い層を制御し、BaZrO₃ (BZO) ナノ粒子サイズを微細化、高密度化できると考えられる。

本研究では、膜厚制御による BaMO₃ (M=Zr, Hf) ナノ粒子サイズを微細化、高密度化が REBCO 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響に関しては本論文 4、5 章で述べる。

表 2.5 本研究で使用した金属基板の CeO₂ バッファ層の結晶性.

Y ₂ O ₃ ベッド層の有無	CeO ₂ バッファ層の膜厚 [nm]	CeO ₂ バッファ層の結晶性		
		c 軸配向性, $\Delta\omega$ [°]	面内配向性, $\Delta\phi$ [°]	
有り	1000	~0.8	~2.0	3 章(3.4 節)~5 章
無し	600	~1.0	~3.0	3 章(3.4 節)
無し	500	~1.0	~4.0	3 章(3.3, 3.4 節)

表 2.6 本実験で作製した REBCO 線材の作製に用いて溶液の組成及び金属モル濃度.

材料	組成	BaMO ₃ 添加量 [vol. %]	1 回膜厚 d_{coat} [nm]	金属モル濃度 [mol/L]	
YBCO	Y:Ba:Cu=1:1.5:3	無し	~200	1.12	3 章(3.3 節)
(Y,Sm)BCO	Y:Sm:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	無し	~200	1.12	3 章(3.3 節)
(Y,Gd)BCO	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	無し	~200	1.12	3 章~5 章
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	8~20	~150	1.12	4 章
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	8~12	~30	0.45	4 章
(Y,Gd)BCO+BaHfO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	8~12	~30	0.45	5 章

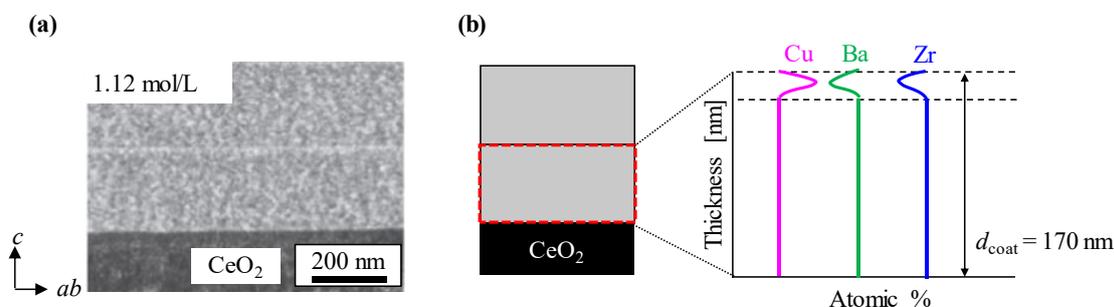


図 2.15 (a)仮焼成後の断面 TEM 像及び(b)膜厚方向の組成分析結果の概略図[21].

2.4.3 中間熱処理及び本焼成条件

本項では、本研究で作製した REBCO 超伝導線材の中間熱処理条件及び本焼成条件についての詳細な条件について述べる。表 2.7 に本研究で作製した各 REBCO 線材の中間熱処理の有無及び本焼成条件の詳細を示す。本研究では図 2.16 に示すように(a)従来型熱処理プロファイル、(b) 中間熱処理導入焼成プロファイルの二つを用いて実験を行った。

図 2.16(b)に示すように、中間熱処理(IHT: intermediate heat treatment)の導入を本焼成時の熱処理温度に比べて比較的低い温度で熱処理を行った。これは、仮焼成後の前駆体中に存在する酸化物及びフッ化物の構成及び微細組織の制御を目的としている。これにより、YBCO の反応式(2.1)に示す中間生成物が中間熱処理無しに比べて YBCO の結晶成長界面に十分形成されていることにより YBCO 結晶成長温度及び速度が異なることが考えられる。また、BaZrO₃ ナノ粒子の生成及び分散においても影響を及ぼすと考えられる。中間熱処理による微細化メカニズムについては、本論文の 4 章で述べる。

表 2.7 本研究で作製した REBCO 線材の本焼成条件.

材料	BaMO ₃ 添加量 [vol. %]	d_{coat} [nm]	IHT* の有無	T_{max} [°C]	P_t [kPa]	$P(\text{O}_2)$ [kPa]	$P(\text{H}_2\text{O})$ [kPa]	V_g [L/min]	
YBCO	無し	~200	無し	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1	3章(3.3節)
(Y,Sm)BCO	無し	~200	無し	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1	3章(3.3節)
(Y,Gd)BCO	無し	~200	無し	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1	3章~5章
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	8~20	~150	有り	720	40	0.027	0.04	1	4章
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	8~12	~30	有り	720	40	0.027	0.04	1	4章
(Y,Gd)BCO+BaHfO ₃	8~12	~30	有り	720	40	0.027	0.04	1	5章

*IHT: Intermediate Heat Treatment(中間熱処理)

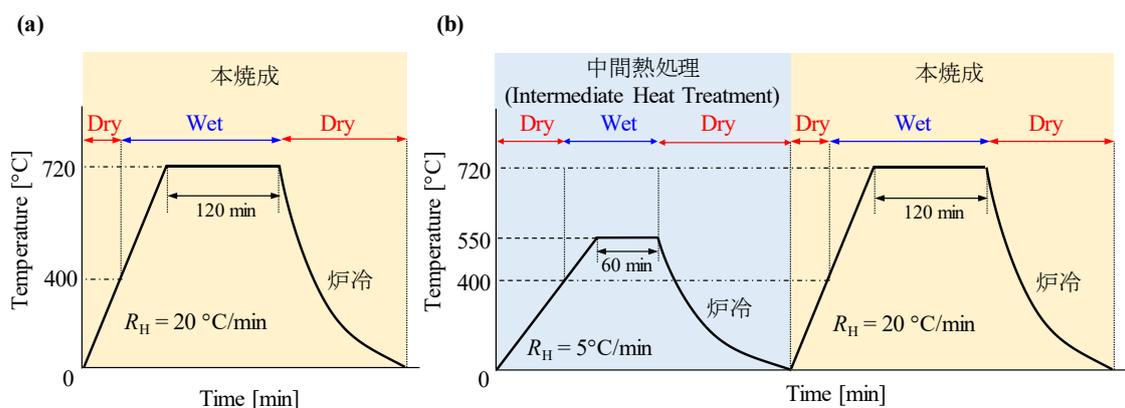


図 2.16 (a)従来型焼成プロファイル, (b)中間熱処理導入焼成プロファイル.

2.4.3 酸素アニール条件

本項では、本研究で作製した REBCO 超伝導線材の酸素アニールについての詳細な条件について述べる。表 2.8 に本研究で作製した各 REBCO 線材の酸素アニールの詳細な条件を示す。

酸素アニール条件の重要なパラメータとして酸素アニール時間、酸素アニール温度がある。酸素アニール時間は、超伝導体の微細構造や形状の違いによって大きく左右される。一方、酸素アニール温度は、REBCO 材料の違いによって大きく異なることが知られている[22]。本研究では、第 3 章で酸素アニール温度が超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

酸素アニール条件として酸素アニール温度及び時間が超伝導特性に大きく影響を及ぼす。そこで本研究では、酸素アニール温度を検討する上で酸素の拡散が定常状態になる時間を用いて実験を行った。酸素アニール時間の決定として、最も低い酸素アニール温度で REBCO の c 軸長が一定となる状態を定常状態とし時間を決めた。これは、一般的に温度の低下に伴い、酸素の拡散係数は低下するからである。図 2.17 に $T_A = 300^\circ\text{C}$ における (Y,Gd)BCO 線材の c 軸長の酸素アニール時間依存性を示す。図に示すように、3 h 以上で c 軸長に変化がないことが分かる。よって、本研究では酸素アニール時間は、3 h と固定して実験を行った。

また、酸素アニール条件は超伝導体の形状に大きく影響するため、本研究では超伝導層の膜厚依存性を調べた。図 2.18 に (Y,Gd)BCO 線材の膜厚に対する c 軸長及び $T_{c,zero}$ 及び $T_{c,onset}$ を示す。図より、本研究で最も酸素拡散係数の小さい $T_A = 300^\circ\text{C}$ において膜厚が違うにもかかわらず c 軸長及び $T_{c,zero}$ 及び $T_{c,onset}$ は一定であることが分かる。これは、酸素の拡散係数は、 c 軸方向に比べて ab 面方向の方が十分大きいためである。

表 2.8 本実験で作製した REBCO 線材の酸素アニール条件*2.

材料	BaMO ₃ 添加量 [vol. %]	d_{coat} [nm]	T_A [°C]	
YBCO	無し	~200	500	3 章(3.3 節)*1
(Y,Sm)BCO	無し	~200	500	3 章(3.3 節)*1
(Y,Gd)BCO	無し	~200	300~550	3 章~5 章*1
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	8~20	~130	400	4 章
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	12	~30	400	4 章
(Y,Gd)BCO+BaHfO ₃	12	~30	400	5 章

*1: 3.3 節では、図 2.7(b)に示すような急冷ではなく、炉冷で酸素アニールを行った。この時の熱処理温度は $T_A = 500^\circ\text{C}$ である。

*2: 中間熱処理(IHT)の有無に関わらず酸素アニール条件は同じ条件で行った。

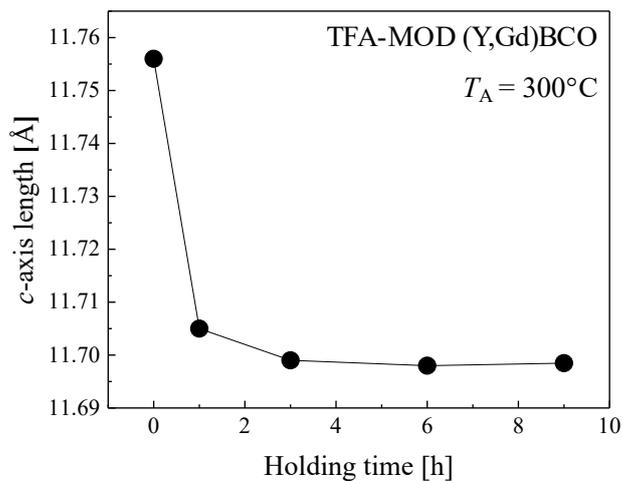


図 2.17 酸素アニール温度 $T_A=300^\circ\text{C}$ におけるアニール時間に対する(Y,Gd)BCO 線材の c 軸長.

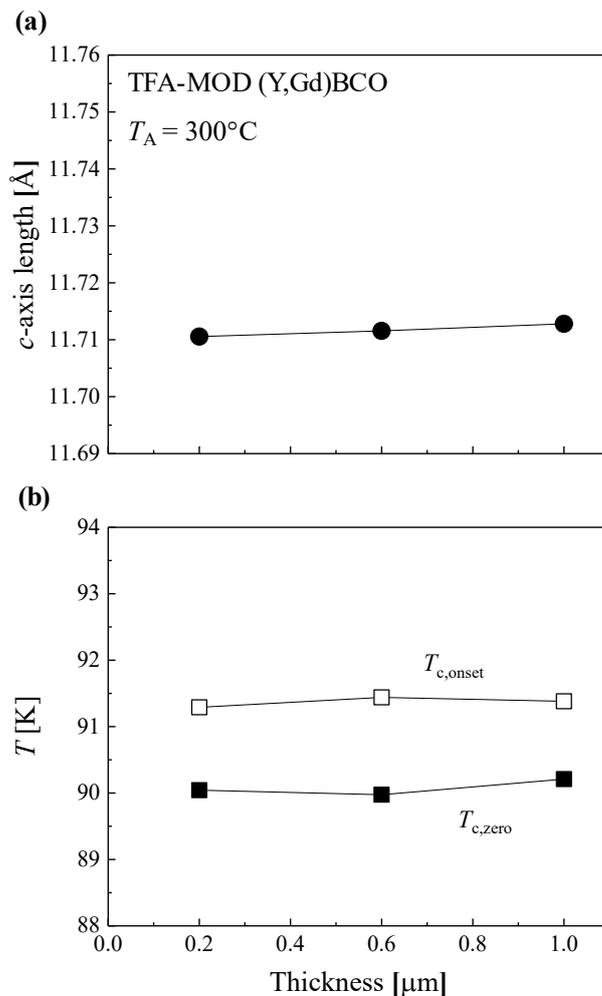


図 2.18 $T_A = 300^\circ\text{C}$ における(Y,Gd)BCO 線材の膜厚に対する(a) c 軸長, (b) $T_{c,zero}$ 及び $T_{c,onset}$.

2.5 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材の評価方法

MOD 法を用いて作製した薄膜について

- (1) 結晶構造評価を X 線回折(XRD: X-ray diffraction)法
- (2) 薄膜表面の評価を光学顕微鏡(OM: optical microscopic)
- (3) 基板表面及び薄膜表面の評価を原子間力顕微鏡(AFM: atomic force microscope)法
- (4) 薄膜断面の評価を透過型電子顕微鏡(TEM: transmission electron microscope)
- (5) 超伝導特性の評価を物理特性測定装置(PPMS: physical property measurement system)を用いて用かを行った。以下にそれぞれの評価方法について述べる。

2.5.1 結晶構造評価(XRD: X-ray diffraction)

作製した REBCO 線材の結晶構造評価には XRD 法を用いた。本研究で用いた XRD 装置の外観図及び XRD 法の測定原理は図 2.19 に示すように、X 線発生装置から放出された X 線を試料内部に入射させ、Bragg の反射条件($n\lambda = 2d\sin\theta$)により回折され、干渉し強めあつた X 線の回折強度を測定することである。そして、この回折強度及び角度から結晶性、結晶構造を評価することが出来る。

本研究では、作製した REBCO 線材の結晶構造の評価には Rigaku 社の RINT-2100PC を用いて

- (1) ω - 2θ 測定(out of plane 測定)
- (2) ω -scan (out of plane 測定)
- (3) ϕ -scan 測定(in plane 測定)

を行った。以下にそれぞれの測定方法について述べる。また、本研究で用いた XRD 装置の X 線源は CuK α 、波長は 1.54060 Å である。

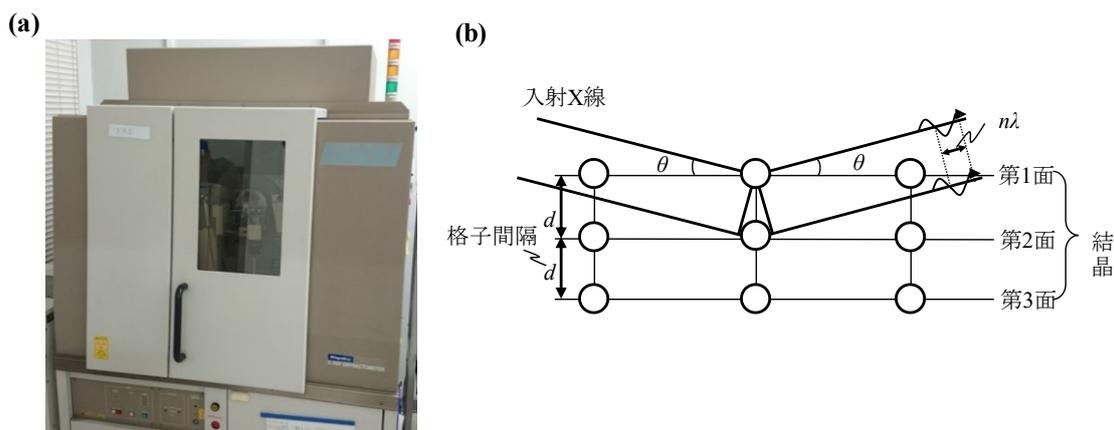


図 2.19 (a)XRD 装置(RINT-2100PC)の外観図及び(b)XRD 法の測定原理.

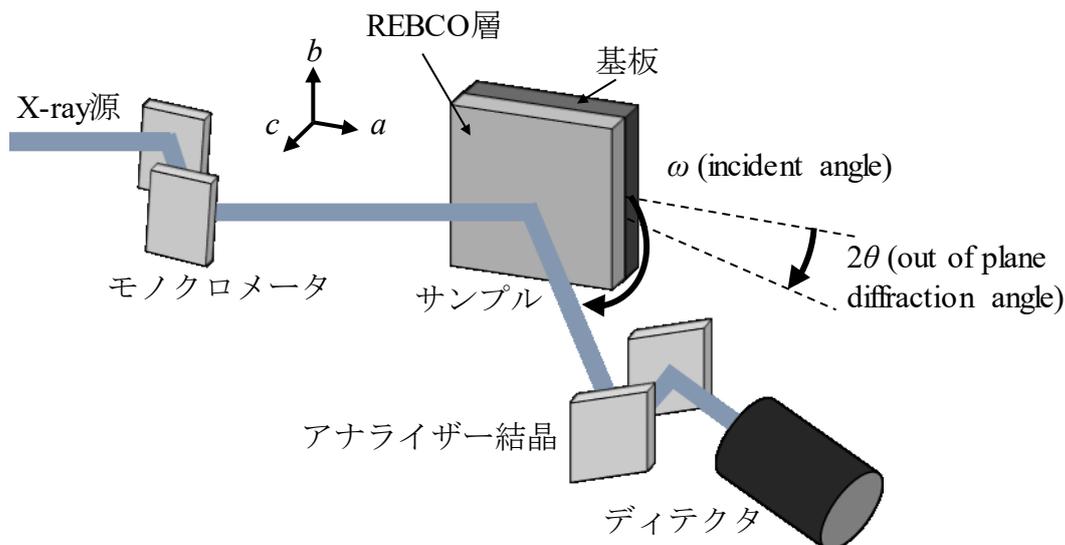


図 2.20 out of plane 光学系の概略図.

A. ω - 2θ 測定

図 2.20 に out of plane 光学系の概略図を示す。 ω - 2θ 測定は、試料を角度 ω で回転させ、ディテクタが ω の 2 倍の角度 2θ 移動する時の回折した X 線を検出する。

本研究では X 線装置の管電圧、管電流を 40 kV、30 mA、サンプリング幅 0.04°、スキャン速度 0.04°/min に設定し、 2θ 走査の範囲を 5~60°で行った。この ω - 2θ 測定により REBCO 薄膜の配向性、異相の有無、 a 軸配向相混合率、軸長の評価が可能である。YBCO における異相の種類として中間生成物で Y_2O_3 、CuO、BaF₂、 $Y_2Cu_2O_5$ や高温低酸素雰囲気焼成すると YBCO と CeO₂ が界面で反応し BaCeO₃ が形成される。これらの異相の同定には PDF カードのデータベースを基に行った。 c 軸長は式(2.17)に示す NR (nelson-riley)関数を用いて、それぞれのピークから求めた NR 関数値とそれに対する c 軸長の外挿値から求めた。ここで、NR 関数は、

$$\text{NR 関数} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (2.17)$$

と表せる。

B. ω -scan 測定(ロッキングカーブ測定)

ω -scan 測定は c 軸方向の結晶性を調べるために、REBCO (005)ピークの 2θ にディテクタをセットし、(005)の ω の相対角度 $\pm 1^\circ$ の範囲で測定を行った。図 2.21 に ω -scan 測定より得られる REBCO 薄膜の(a) c 軸方向の結晶性($\Delta\omega$)、(b) ω -scan 測定結果の概略図を示す。半値幅 $\Delta\omega$ が小さいほど、 c 軸方向のばらつきが小さいことを意味し、 c 軸方向の結晶性が良好であることを示す。

本研究における ω -scan 測定は X 線装置の管電圧、管電流を 40 kV、30 mA、サンプリング幅 0.01°、スキャンスピード 4.0°/min に設定し測定を行った。また、本研究では、 ω -scan 測定から c 軸配向性に加えて、REBCO (005) ピークの積分強度を用いて c 軸配向量の評価を行った(図 2.21(b))。積分強度の評価において、 $\Delta\omega$ が同じにも関わらず積分強度が小さい場合、結晶性に影響を与えない異相などが存在していることを意味する。

C. ϕ -scan 測定

図 2.22(a)のように、特定の格子面の回折角度に入射 X 線と計測器の角度を固定し、試面内の A 軸を中心とする α 回転と試料面内回転である ϕ を変えて回折強度を測定する。これにより図 2.22(b)のような極点図が得られ、面内の基板に対する結晶方位が分かる。これを ϕ -scan 測定と呼ぶ。図 2.23 に REBCO 薄膜の(a)面内方向の結晶性($\Delta\omega$)、(b) ϕ -scan 測定結果の概略図。半値幅 $\Delta\phi$ が小さいほど、基板に対して図中の矢印方向に対する REBCO 薄膜の a 、 b 軸の傾斜分布が小さいことを意味する。

本研究では ϕ -scan 測定の光学系として schulz の反射法を用いて測定を行った。測定面は REBCO 薄膜の(103) ($\alpha = 45^\circ$)に合わせて ϕ -scan 測定を行った。このときの X 線装置の管電圧、管電流を 40 kV、30 mA、スキャンスピード(ϕ の回転速度)を 0.1°/min、 α 回転を 0.1°刻みで測定を行った。

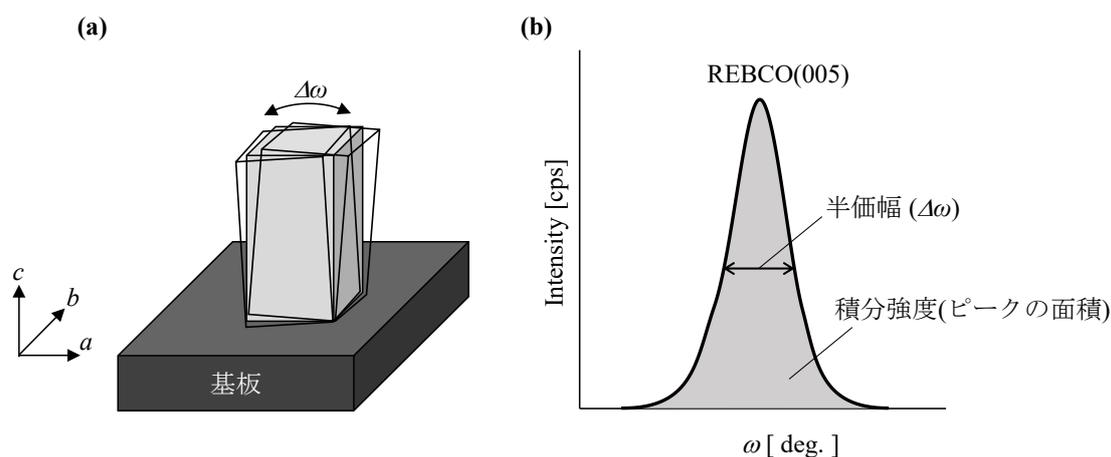


図 2.21 REBCO 薄膜の(a) c 軸方向の結晶性($\Delta\omega$)、(b) ω -scan 測定結果の概略図。

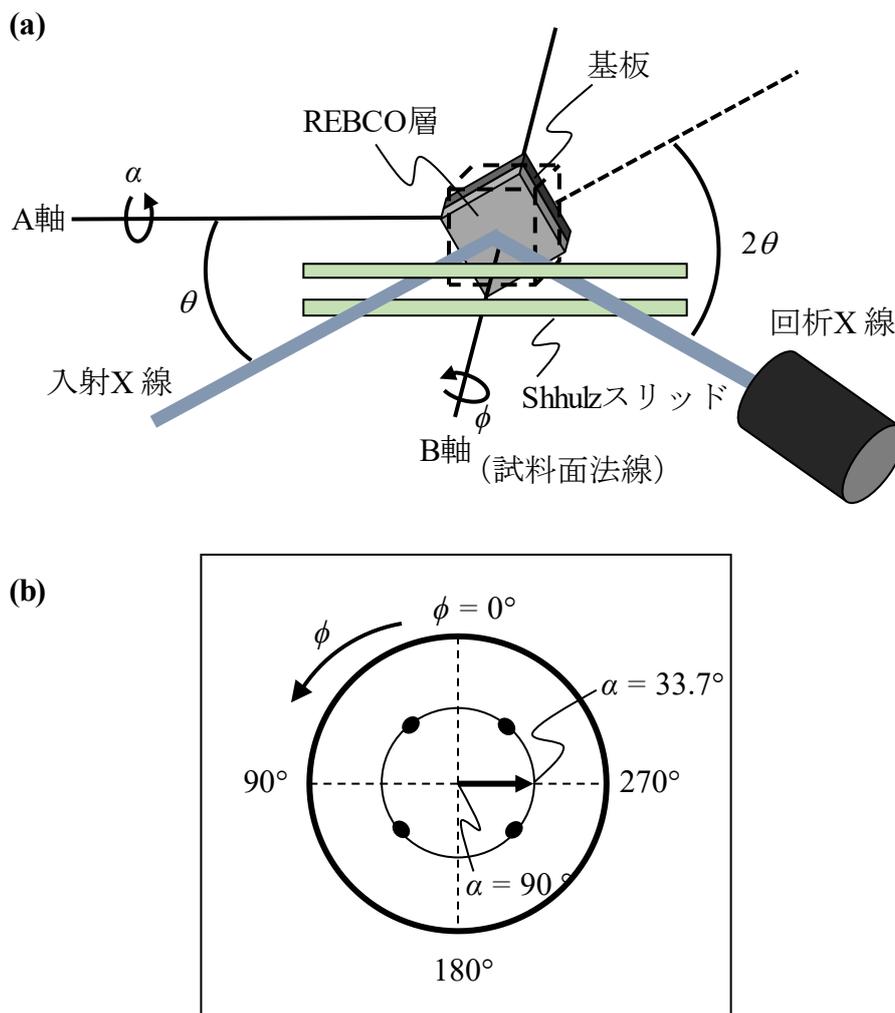


図 2.22 (a)schulz の反射法の原理図, (b)極点図.

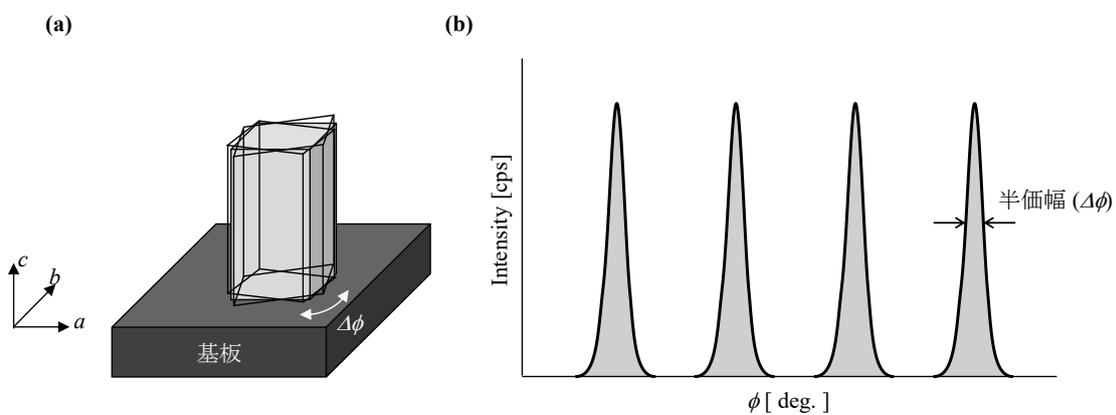


図 2.23 REBCO 薄膜の(a)面内方向の結晶性 ($\Delta\phi$), (b) ϕ -scan 測定結果の概略図.

2.5.2 微細構造観察(TEM: transmission electron microscope)

薄膜内部のナノスケールでの微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM: transmission electron microscope)により評価した。本研究では特に、薄膜内部におけるナノサイズの析出物や結晶構造の歪み、積層欠陥及び転位の評価を行った。図 2.24 に TEM 装置の概略図を示す。TEM は、薄膜試料に加速電圧 100 kV 以上で加速させた高速の電子線を照射し、試料を透過した電子波を対物レンズなどの電子レンズにより拡大させる。顕微鏡像や電子回折像などを観察しながら視野に対応した微小な領域の組織や構造を観察する方法である。また、電子線を細く絞り、最少径数 nm 領域からの電子回折像の撮影ができ、これにより、ナノスケールの析出物の同定、格子定数、格子欠陥などの解析もできる。

本研究では、作製した REBCO 線材の TEM による微細構造観察及び組成分析は共同研究である一般財団法人ファインセラミックスセンターにお願いした。

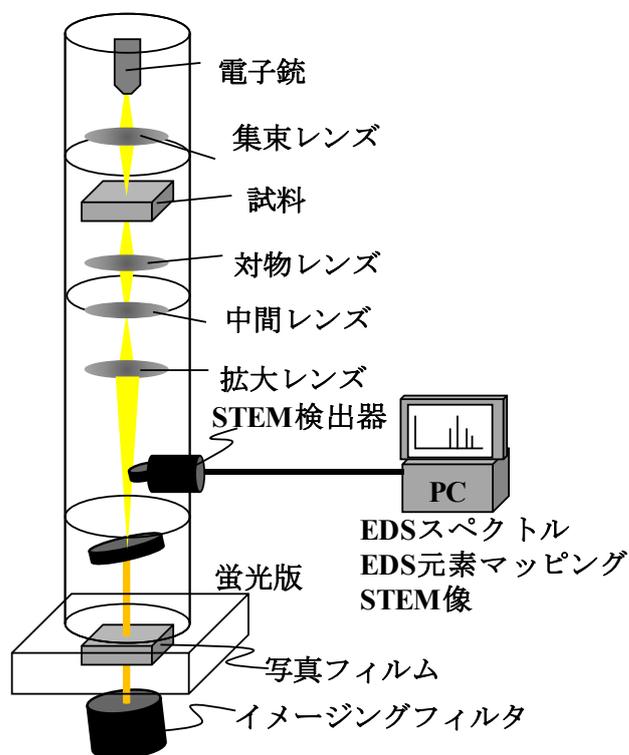


図 2.24 超高分解能分子透過電子顕微鏡原理構成図.

2.5.3 薄膜表面の評価

A. 光学顕微鏡

作製した線材の薄膜表面を高解像度光学顕微鏡で評価した。本研究で用いた光学顕微鏡(Nikon 社、ECLIPSE LV150N)の外観図及び REBCO 薄膜の表面観察結果の例を図 2.25 に示す。薄膜表面の観察は 10、20、50、100、150 倍の対物レンズを用いて薄膜表面の評価を行った。薄膜表面観察には、明視野及び暗視野の 2 種類の観察方法を用いた。明視野観察は、一般的な観察手法であり、コントラストの違いで析出物などの異相を検出することが可能である。一方、暗視野観察は明視野観察で検出の困難なサイズの析出物や凹凸などの検出が可能である。薄膜表面の析出物のサイズ、面積、被覆率は Nikon 社のソフト(NIS-Elements)の解析ツールを用いて求めた。

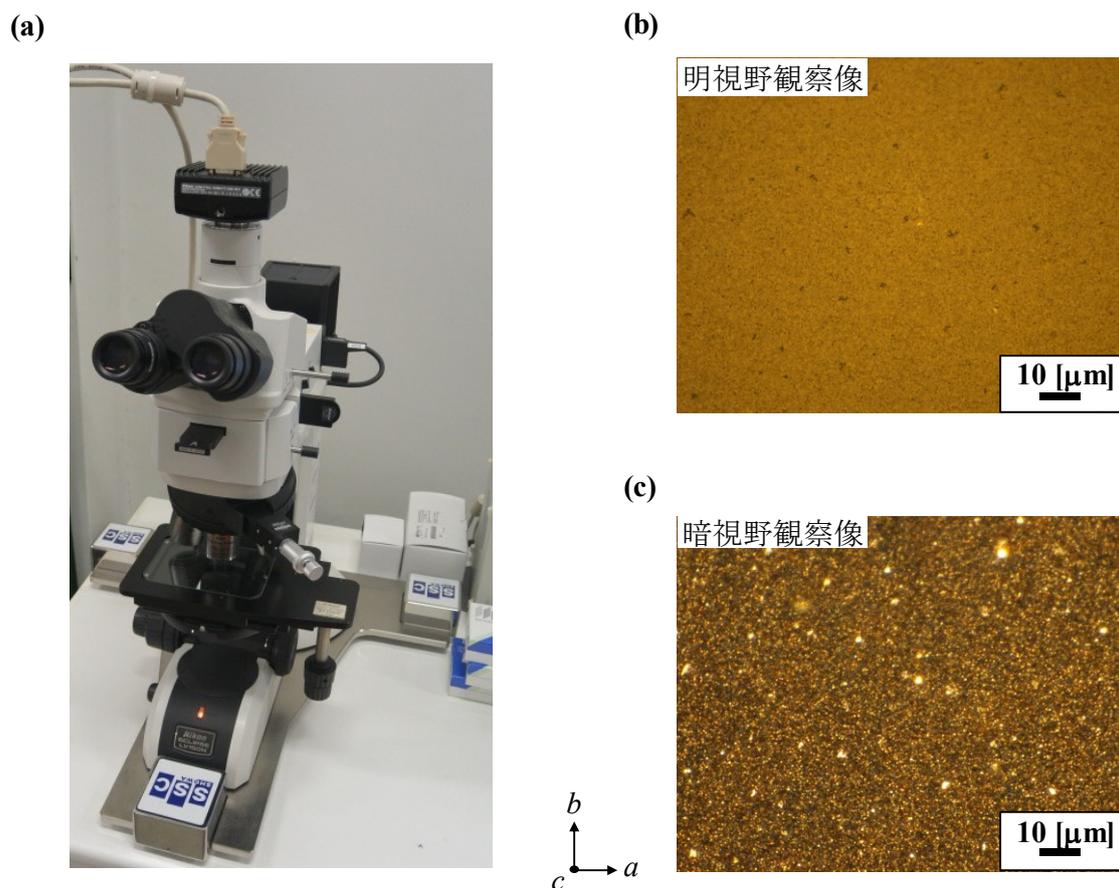


図 2.25 (a)光学顕微鏡の外観図, (b)明視野観察及び(c)暗視野観察の観察例.

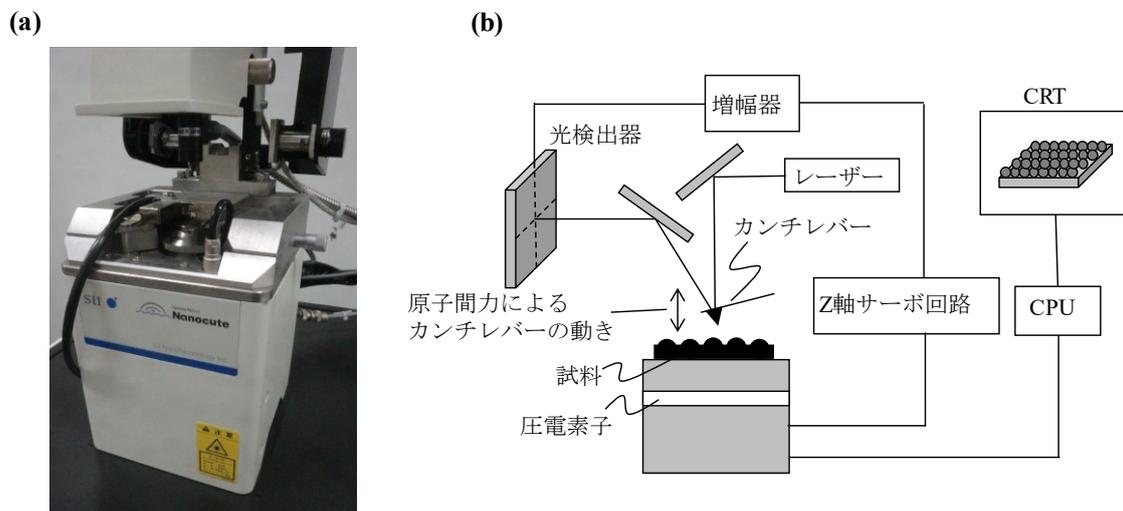


図 2.26 (a)AFM 装置の外観図, (b)AFM の原理図.

B. AFM (atomic force microscopy)

図 2.26 に AFM 装置(日立ハイテクサイエンス、汎用小型ユニット AFM5100N)の外観図及び原理図を示す。AFM は、探針と試料間に作用する力(原子間力)を検出し、試料表面にそって走査することで表面の像を構成する。探針と試料間に力が作用するとカンチレバーが上下にたわむ。この時のたわみ量は、レーザー光をカンチレバーの先端に照射し、反射光を光検出器で検出する。このとき、原子間力(たわみ量)を一定に保つために Z 軸の圧電素子を制御し、この状態で電圧素子の X、Y 軸を制御することで、表面の微小な凹凸を走査する。

2.5.4 超伝導特性評価

本研究では、カンタムデザイン社製、物理物性測定システム(PPMS: physical property measurement system)を用いて抵抗率測定及び臨界電流の測定には四端子法、Hall 効果測定によるキャリア密度の決定には五端子法を用いて行った。そこで本項では、

- 二端子法及び四端子法
- Hall 効果測定原理
- PPMS 装置用測定試料の加工手順
- PPMS 装置による測定方法

について述べる

A. 二端子法と四端子法

作製した薄膜の超伝導特性は直流四端子法を用いて測定した。二端子法測定は、測定試料の両端に配線するだけで測定が可能であるが、電極と測定試料との間にある接触抵抗及び配線自体の抵抗寄与があるため、測定抵抗が極めて低い範囲の場合では適していない。一方、四端子法では、電流印加端子と電圧測定端子を分離することにより、接触抵抗の影響を取り除き、高精度な測定が可能である。図 2.27(a)、(b)に二端子法と四端子法の等価回路をそれぞれ示す。接触抵抗を r_1 、配線ケーブルの抵抗を r_2 とおき、一定の電流 I_0 を流した場合、二端子測定により測定される試料抵抗 R_X は

$$R_X = \frac{V}{I_0} - (r_1 + r_2) \quad (2.18)$$

となり、接触抵抗や配線ケーブル抵抗の影響で試料の真の抵抗が測定できない。一方、四端子法より測定する試料 R_X

$$R_X = \frac{V}{I_0} \quad (2.19)$$

と試料の真の抵抗が測定できる。このとき、電圧測定端子に電流が流れ込まないように電圧計の入力インピーダンスを高くする必要がある。

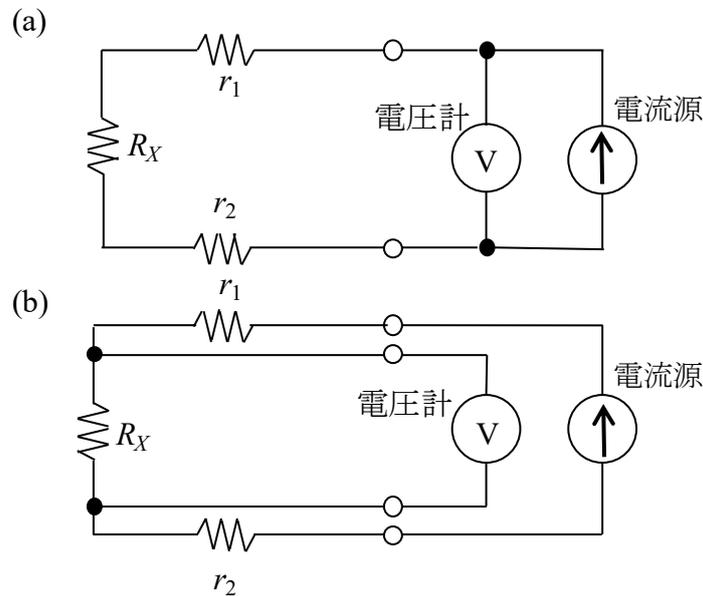


図 2.27 (a)二端子法, (b)四端子法の等価回路.

B. Hall 効果測定原理

Hall 効果(Hall effect)は、1879 年に E. H. Hall が金属片について発見した効果で、金属や半導体に電流 I を流し、物体に磁界 H を印加すると電流を担うキャリアがローレンツ力を受け、物体内のキャリアが端に移動することで起電力 V_H が生ずる現象である。この効果を利用して高感度の磁気測定センサーなどが実現している。

図 2.28 に測定試料が n 型半導体である場合の Hall 効果測定回路の概略図を示す。初めに、磁界を印加していない場合において、電圧 V を印加すると多数キャリアによる電界 E_x が発生する。この E_x により、キャリアは x 軸方向の平均ドリフト速度 v_x で移動する。このときの伝導帯の電子密度 n は電流密度 J 及び電流 I を用いて以下のように表すことが出来る。

$$J = -qnv_x \quad (2.20)$$

$$I = -qnv_x \cdot wd \quad (2.21)$$

次に、この試料に電束密度 B の電界を z 方向に印加すると、速度 v_x の電子はローレンツ力

$$F_y = -qv_x B \quad (2.22)$$

を y 方向に受けて曲げられる。この時、図 2.28 の測定試料の A 面側に正、B 面側に負に分極帯電する。これにより、 y 方向に電界が発生する。この時に生じる電界をホール電界 E_H と呼ぶ。この E_H は、磁界によって受けたローレンツ力と逆方向の力 qE_H を電子に与えている。互いの力が平衡したときに定常状態となるので、次式が成り立つ。

$$v_x B = E_H = \frac{V_H}{w} \quad (2.23)$$

式(2.20)及び式(2.21)を用いて求めた v_x を式(2.23)に代入すると

$$V_H = wE_H = wR_H JB = wR_H \frac{I}{wd} B = \frac{R_H}{d} IB \quad (2.24)$$

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} = -\frac{1}{qn} \quad (2.25)$$

ここで、 R_H m^3/C は Hall 定数(Hall constant)または Hall 係数(Hall coefficient)と呼ぶ。 R_H は試料のキャリア密度に直接関係する値である。本研究では、銅酸化物系超伝導体である REBCO 線材を酸素アニールでキャリア密度を制御し、酸素アニールの違いがキャリア密度を Hall 効果によって評価した。

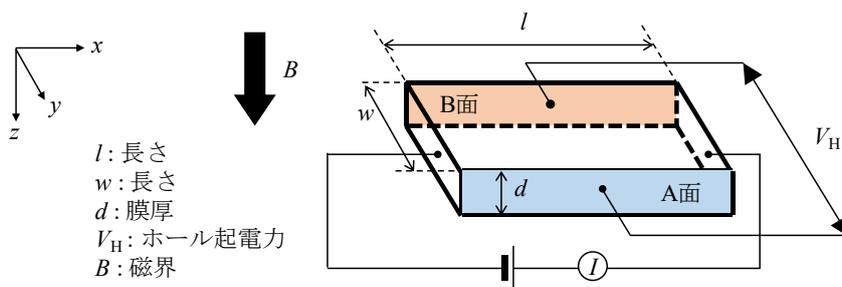


図 2.28 Hall 効果測定回路の概略図。

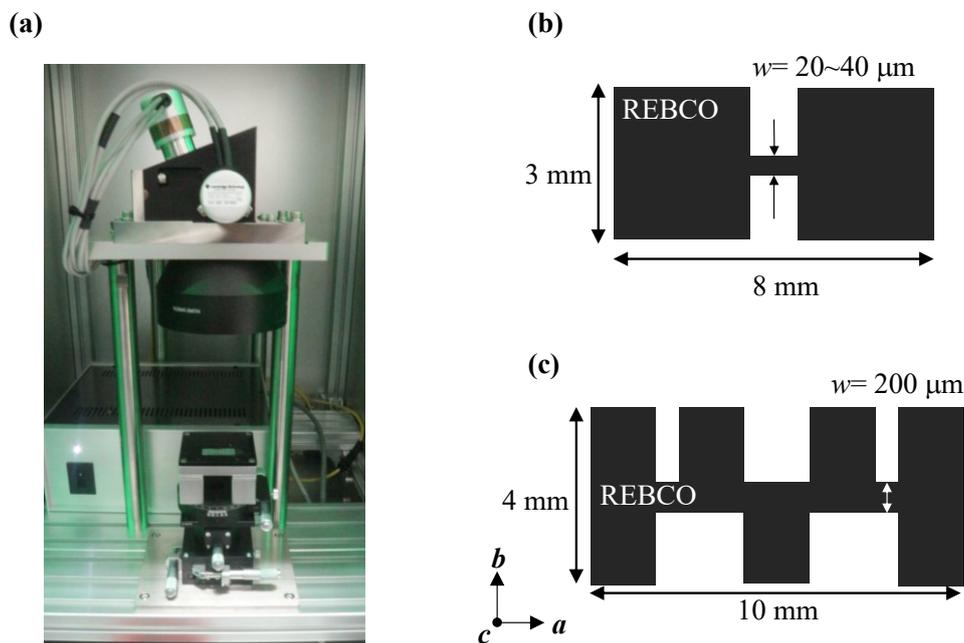


図 2.29 (a)ファイバーレーザー装置の外観図, (b)四端子及び(c)五端子用測定試料の形状.

C. 測定試料の加工手順

PPMS による磁場中 J_c 測定で流せる電流値は最大で 2 A までである。また、 J_c の磁場印加角度依存性を測定するときには 0.5 A までと制限がある。そのため、本研究で作製した REBCO 薄膜のブリッジ幅を $w = 30 \mu\text{m}$ 程度にして測定を行った。また、Hall 測定は、流れる電流に対して V_H (Hall 電圧端子) が直角である必要があるため、四端子法では正確な測定が困難である。そこで本研究では、五端子法を用いて Hall 測定の前に補正をかけて測定を行った。本研究では、図 2.29(a) に示すファイバーレーザーを用いて四端子及び五端子用の測定試料の加工を行った。加工後の試料形状の概略図を図 2.29(b)、(c) に示す。

以下に測定試料の加工手順を示す。

- ① 本焼成後の測定試料を XRD 測定や高解像度光学顕微鏡による評価後、ファイバーレーザーを用いて図 2.29(b) 及び (c) に示す形状に加工を行う。ここで、レーザー加工後のブリッジの幅は光学顕微鏡の 50 倍の対物レンズを用いて計測した。
- ② ファイバーレーザーでブリッジを作製した後、おおよそ $3 \times 8 \text{ mm}$ もしくは $4 \times 10 \text{ mm}$ のサイズになるようにワイヤーソー(図 2.30(a))を用いて加工する。ここで、測定サンプルの劣化を避けるためにワイヤーソーによる加工は乾式で行った。

第二章 実験方法

- ③ ブリッジ加工したサンプルをスライドガラス上に設置する。厚紙及びアルミ箔を短冊状に切断し、サンプル表面に Ag 膜を蒸着させない部分にマスクを行った。ここで、測定サンプルの淵をマスクする理由は、金属基板と導通し測定時のノイズを防ぐためである。測定サンプルのマスクが終了した後、簡易スパッタ装置のチャンバー内にセットした(図 2.30(b))。ここで、短冊状の厚紙及びアルミ箔の固定には両面テープを用いた。
- ④ マスクした測定サンプルの設置後に 5 分間、真空引きしチャンバー内の大気を排出した。その後、Ar ガスを導入し、再び 5 分間、真空引を行った。
- ⑤ イオン電流が 5 mA になるように Ar ガスを調整し、30 分間の蒸着を行った。
- ⑥ 簡易スパッタ装置からサンプルを取り出し、厚紙及びアルミ箔を取り外した。Ag 蒸着後の測定サンプルの状態を図 2.31 に示す。

(a)

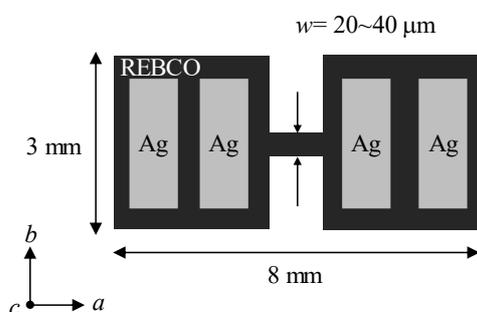


(b)



図 2.30 (a)試料加工用乾式ダイヤモンドワイヤーソー及び(b)銀蒸着用スパッタ装置の外観図。

(a)



(b)

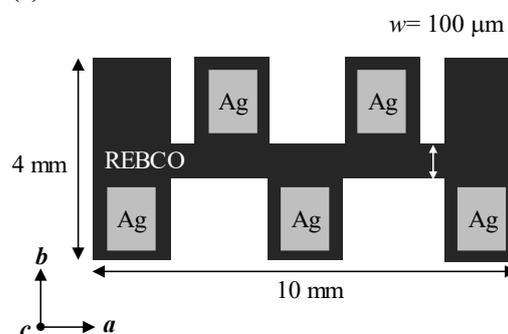


図 2.31 (a)四端子用及び(b)五端子用試料の銀蒸着後の様子。

D. PPMS 装置による測定方法

PPMS を用いて $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ までの T_c 、 J_c 、 J_c の磁場印加角度依存性測定及び Hall 効果測定を行った。図 2.31(a)に PPMS の外観図を示す。以下にそれぞれの測定について述べる。

(1) T_c 及び不可逆磁場($\mu_0 H_{\text{irr}}$)測定

サンプルステージ(図 2.32(b)、(c))に銀ペーストを用いて I 、 V 端子をつけた。測定試料をサンプルステージにセットした後、PPMS 装置にセットした。セット後、温度を $100 \sim 75 \text{ K}$ の範囲で変化させながら電流を 0.01 mA 流し、抵抗を測定し電気抵抗率の温度依存性を求めた。ここで、 $T_{c, \text{zero}}$ は図 2.33 に示す ρ - T 測定結果に示すように常伝導状態である 95 K の電気抵抗率 ρ_n の 1% となる温度と定義した。また、図に示すように破線が交わる点を $T_{c, \text{onset}}$ と定義した。磁場における ρ - T 測定をする場合は、 c 軸方向に磁場を 9 T まで印加し、各磁場で温度を変化させて電気抵抗率を求めた。なお、 $\mu_0 H_{\text{irr}}$ は、 $T_{c, \text{zero}}$ の決定と同様の定義で決定した。

(2) J_c 測定

T_c 測定同様に、図 2.32(b)に示すようにサンプルステージに銀ペーストを用いて I 、 V 端子をつけた。測定試料をサンプルステージにセット後、PPMS 装置にセットする。その後、測定したい温度(たとえば 77 、 65 K)に設定し、 0.01 mA と低い電流から流した。この時、電圧及び電力リミットを設定することで、測定試料の破壊を防ぐ。図 2.34 に示す電流-電圧(I - V)測定を行った後、電界が $1 \mu\text{V/cm}$ に達したときの電流値を臨界電流(I_c)と定義した。

ここで、臨界電流密度(J_c)の決定例を述べる。電圧端子間が $l = 2 \text{ mm}$ とすると電界が $1 \mu\text{V/cm}$ となる電圧は

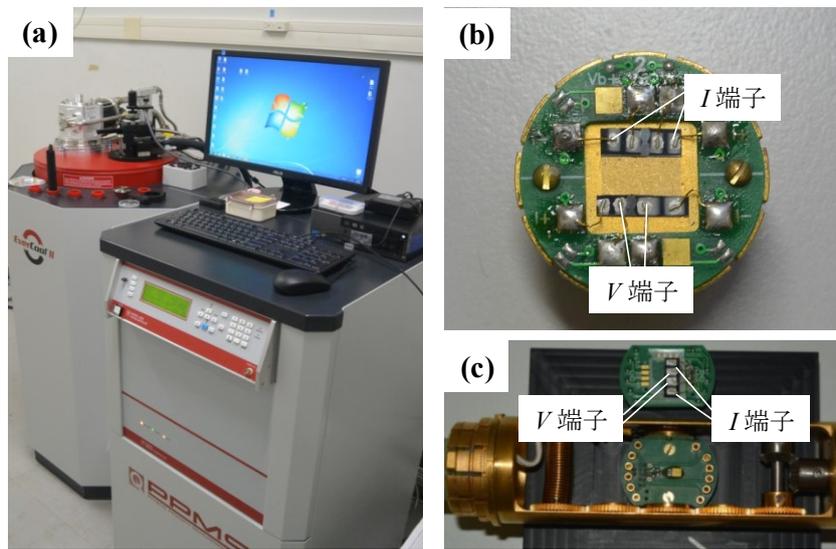


図 2.32 (a)PPMS の外観図, (b) J_c - B 測定用サンプルステージ, (c) J_c - B - θ 角度依存測定用サンプルステージ.

$$V = E \times l = 1 \times 10^{-6} \times 0.2 = 2 \times 10^{-7} [\mu\text{V}] \quad (2.26)$$

となる。この時の I_c は図 2.34 より、 $I_c = 290 \text{ mA}$ である。単位断面積当たりの I_c が J_c になるので、ブリッジ幅 $w = 20 \mu\text{m}$ 、超伝導層の膜厚 $t = 300 \text{ nm}$ とすると J_c は

$$J_c = \frac{I_c}{w \times t} = \frac{290 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-6} \times 300 \times 10^{-9}} = 4.8 [\text{MA}/\text{cm}^2] \quad (2.27)$$

となる。磁場中 J_c 測定では c 軸方向に磁場を印加し、 I - V 測定を行った。

(3) J_c の磁場印加角度依存性測定

図 2.31(c)に示すサンプルの回転が可能なステージに銀ペーストを用いて I 、 V 端子をつけた。測定試料をサンプルステージにセット後、PPMS 装置にセットした。その後、測定したい温度(たとえば 77、65 K)、磁場を設定し、測定試料を $-10 \sim 120^\circ$ まで回転させ、それぞれの角度で I - V 測定を行った。

(4) Hall 効果測定

図 2.31(b)に示すサンプルステージに五端子用に加工した試料を、銀ペーストを用いて取り付けた。測定サンプルを PPMS の中に入れた後、Hall 電圧のオフセット補正を行った。補正が完了した後、磁場を 9 T 印加し、電流を 20 mA 流し、Hall 効果測定を行った。この時の測定温度範囲は、300 K ~ 70 K で行った。

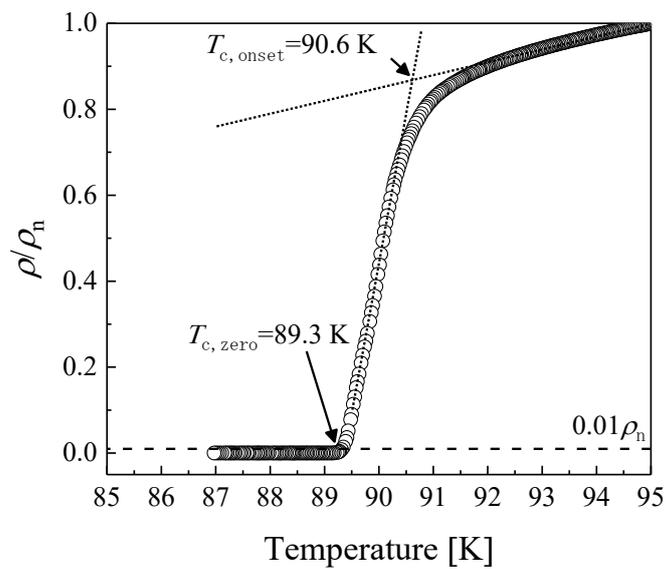


図 2.33 ρ - T 測定の結果の例と T_c の決定.

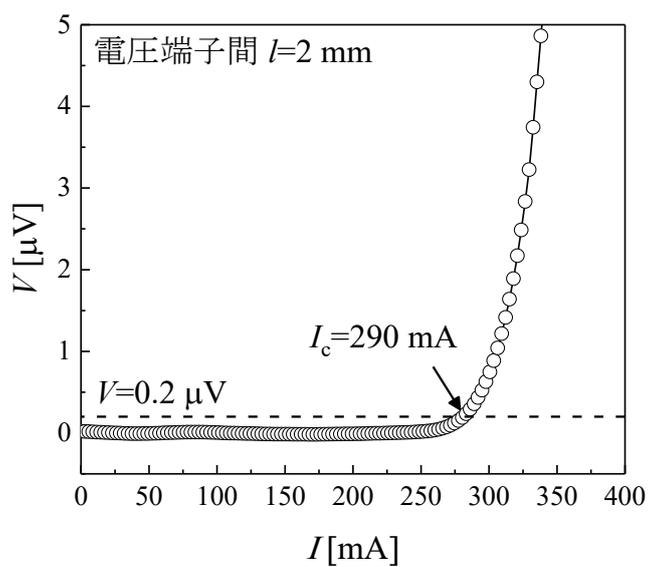


図 2.34 I - V 測定の結果の例と I_c の決定.

参考文献

- [1] X. Obradors, T. Puig, A. Pormar, F. Sandiumenge, S. Piñol, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, A. Cavallaro, and A. Palau: *Supercond. sci. Technol.* **17** (2004) 1055-1064.
- [2] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2077.
- [3] P. C. McIntyre, M. J. Cima and M. F. Ng: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 4183.
- [4] M. Miura, H. Ichikawa, Y. Sutoh, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, and Y. Shiohara: *Phys. C* **469** (2009) 1336-1340.
- [5] T. Honjo, H. Fuji, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, R. Teranishi, and M. Yoshimura: *J. Japan Inst. Materials* **66** (2002) 151-154.
- [6] J. A. Smith, M. J. Cima, and N. Sonnenberg: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1990) 1531-1534.
- [7] K. Nakaoka, J. Matsuda, H. Fuji, R. Teranishi, Y. Aoki, Y. Kito, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Yamada, T. Goto, and A. Yajima: *J. Cryo. Soc. Jpn.* **40** (2005) 1-8.
- [8] Y. Tokunaga, J. Matsuda, R. Teranishi, H. Fuji, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara and A. Yajima: *J. Japan Inst. Metals* **68** (2004) 742-747.
- [9] 広長隆介、中村達徳、高橋保夫、小泉勉、長谷川隆代: *昭和電線レビュー* **62** (2016) 14-17.
- [10] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, and A. Yajima: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 2516.
- [11] T. Araki, T. Yuasa, H. Kurosaki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Iijima, and T. Saito: *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) L1-L3.
- [12] M. Sato, N. Niwa, M. Miura, K. Nakaoka, and T. Izumi: *Teion kogaku* **51** (2016) 32-37.
- [13] D. Mhwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S. W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, W. D. Wu, A. Inam, and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1690.
- [14] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J.H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. stauble-pumpin, and R. Griessen: *Nature* **399** (1999) 439.
- [15] X. Y Zheng, D. H. Lowndes, S. Zhu, J. D. Budai, and R. J. Warmack: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 7584.
- [16] 関澤哲: 名古屋大学: 修士論文 (2003).
- [17] S. Miyazawa, and M. Mukaida: *Oyobuturi* **64** (1995) 1097-1103.
- [18] M. Mukaida: *Kotaibuturi*, **32** (1997) 663-670.

- [19] T. Muroga, H. Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T. Kato, Y. Sugawara, T. Hirayama: *Physica C* **392-396** (2003) 796.
- [20] Y. Shiohara, "Basic materials research challenges for medical application of HTS R&D of 3-G coated conductors", presented at the 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalya, Turkey, April. 28, 2014.
- [21] K. Nakaoka, R. Yoshida, K. Kimura, T. Kato, T. Izumi, and Y. Shiohara: *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 055008.
- [22] J. Simoyama, S. Horii, K. Otschi, and K. Kishio: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **698** (2002) 265-270.

第三章

作製条件の違いが TFA-MOD 法 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の超伝導特性に及ぼす影響

3.1 緒言

銅酸化物系超伝導体である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE = Rare Earth: REBCO) 線材は、既に長尺化に成功している Bi 系超伝導体に比べて液体窒素下での磁場中超伝導特性が高い材料である [1, 2]。そのため、電力分野・医療分野の SMES や発電機、MRI、重粒子線癌治療装置などに用いられる高磁場発生用超伝導マグネットの応用に期待されている [3, 4]。しかしながら、REBCO 線材の実用化には更なる磁場中超伝導特性の向上に加えて低コスト長尺線材の開発が必要不可欠である。

1.5.4 項で述べたように現状の長尺 REBCO 超伝導線材の開発では、1 km 長作製されているが、REBCO 線材製造にかかるコストが REBCO 線材の実用化の妨げになっている。この製造コストを下げるためには、線材作製プロセスの低コスト化が必要不可欠である。低コストプロセスの一つとして本研究で用いた TFA-MOD (trifluoroacetates metal organic deposition) 法がある。TFA-MOD 法は、PLD 法に比べて高真空装置を必要としないため初期投資が安く、原料溶液の塗布、乾燥、焼成で超伝導を得ることができるため材料収率が高い利点がある。しかしながら、TFA-MOD 法を用いた長尺化線材の開発現状は、500 m と短く、多くの問題を有している。図 1.54 に示したように TFA-MOD 法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 線材は、局所的な臨界電流 (I_c) の低下が確認されており、実用上重要な長手方向の I_c の歩留まりが低いことが問題である。この局所的な I_c の低下は、超伝導線材作製時における YBCO の作製条件 (焼成温度、酸素分圧、水蒸気分圧など) を長時間にわたって維持することが極めて難しいと考えられている。そのため、REBCO 材料として、広い作製条件で高い超伝導特性を有する材料が必要不可欠である。

本章前半では、REBCO 材料として代表的な YBCO 線材に比べて臨界温度 (T_c)、自己磁場臨界電流密度 ($J_c^{s.f.}$) の高い Y の一部を Sm に置換した $(\text{Y}_{0.77}\text{Sm}_{0.23})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ((Y,Sm)BCO) 線材及び Y の一部を Gd に置換した $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ((Y,Gd)BCO) 線材を用いて作製条件が異なる REBCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討する [5-7]。また、後半では Y の一部を Gd に置換した (Y,Gd)BCO 線材を用いて、酸素アニール温度による酸素量制御 (キャリア制御) が (Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

3.2 様々な作製条件における異なる REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材の作製

本研究で作製した YBCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材の仮焼成条件(図 2.5 及び図 2.6(b)参照)はいずれも同じ条件で行い、本焼成は図 3.1 に示す本焼成プロファイルを用いて焼成温度(T_{\max})及び酸素分圧($P(\text{O}_2)$)を変えて作製した。各 REBCO 線材の詳細な本焼成条件を表 1.1 に示す。昇温速度を 5°C/min と一定とし、 T_{\max} を 680~800°C、 $P(\text{O}_2)$ を 0.009~0.09 kPa ($\log P(\text{O}_2) = -4.0 \sim -3.0$)と変えて作製した。この時の全圧は大気圧とし、水蒸気分圧 $P(\text{H}_2\text{O})$ 及びガス流量(V_g)は一定で行った。本焼成後の各 REBCO 線材の断面構造図を図 3.2 に示す。本焼成後の REBCO 線材の超伝導膜厚は 0.4 μm である。

本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y₂O₃ ベッド層を導入していない PLD-CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/Ga₂ZrO₇/Hastelloy 基板を用いて REBCO 線材の作製を行った(表 2.5 参照)。CeO₂ バッファ層の c 軸配向性 $\Delta\omega \sim 1.0^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi \sim 3.0^\circ$ である。

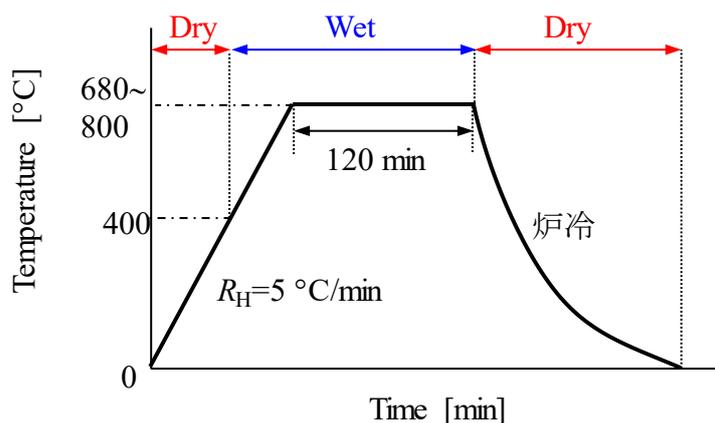


図 3.1 本焼成の焼成プロファイルの概略図.

表 3.1 本焼成における各材料の作製条件.

材料	d_{coat} [nm]	T_{\max} [°C]	P_t [kPa]	$P(\text{O}_2)$ [kPa]	$P(\text{H}_2\text{O})$ [kPa]	V_g [L/min]
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	~200	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1
(Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	~200	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1
(Y _{0.77} Sm _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	~200	680~800	101	0.009~0.09	10.1	1

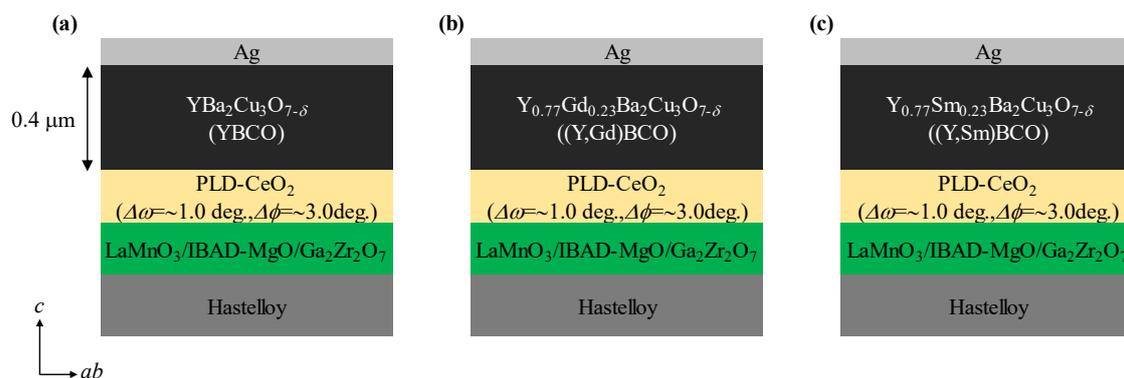


図 3.2 TFA-MOD 法で作製した(a)YBCO, (b)(Y,Gd)BCO 及び(c)(Y,Sm)BCO 線材の断面構造図.

3.3 様々な作製条件の異なる $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の結晶性及び超伝導特性

本節では様々な作製条件で作製した YBCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材の結晶性や自己磁場及び磁場中超伝導特性について述べる。

3.3.1 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の結晶性

図 3.3 に $T_{\max} = 720^\circ\text{C}$ 、 $P(\text{O}_2) = 0.027 \text{ kPa}$ ($\log P(\text{O}_2) = -3.5$) で本焼成を行った YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材の 2θ - ω の測定結果を示す。図 3.3 より YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材、(Y,Sm)BCO 線材の $00l$ 面のピークが確認できることから、 CeO_2 バッファ層上で c 軸配向していることがわかる。一方、(Y,Sm)BCO 線材のみ $00l$ 面のピーク以外に $2\theta = 47.58^\circ$ 付近に 200 面のピークが確認できる。そこで、各線材の 200 面のピークの有無を詳しく確認するために図 3.3(b)、(d)、(f) に $2\theta = 44 \sim 50^\circ$ を拡大した図を示す。図より、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材には 006 面のピークのみ確認できるが、(Y,Sm)BCO 線材は 006 面のピークだけでなく 200 面のピークが確認できる。

PLD 法において代表的な YBCO 薄膜より包晶温度が高い GdBCO や SmBCO 薄膜(図 1.21 参照)は c 軸配向した膜を得るためには YBCO 薄膜に比べて高い基板温度で成膜する必要がある[9]。このことより、本研究で用いた Y の一部を Gd や Sm で一部置換した混晶系 (Y,Gd)BCO 線材や(Y,Sm)BCO 線材も包晶温度の違いが REBCO 薄膜の結晶性や配向性に影響を与えようと考えられる。

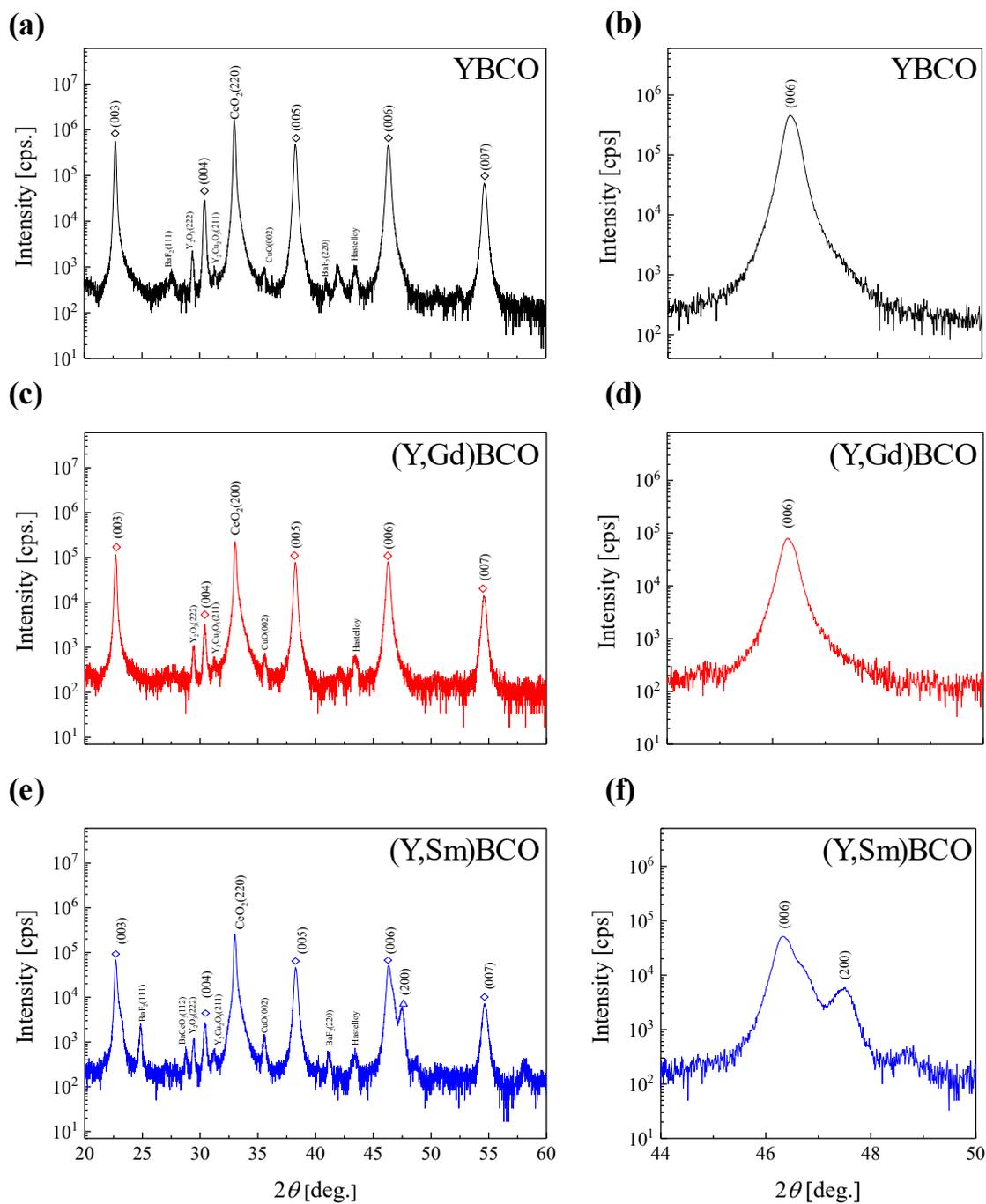


図 3.3 $T_{\max} = 720^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 0.027 \text{ kPa}$ で本焼成を行った(a), (b)YBCO, (c), (d)(Y,Gd)BCO 及び(e), (f)(Y,Sm)BCO 線材の 2θ - ω の測定結果.

A $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の c 軸配向性の評価

様々な作製条件の違いが YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材の結晶性に及ぼす影響を詳細に調べるために各線材の c 軸配向性を調べた。 c 軸配向性の評価方法として、 2θ - ω 測定から確認できる CeO_2 の 200 面のピーク強度($I_{\text{CeO}_2(200)}$)と REBCO の 006 面のピーク強度($I_{\text{REBCO}(006)}$)を用いて以下の式で求めた[10]。

$$c \text{ 軸配向性 } [\%] = \frac{I_{\text{REBCO}(006)}}{I_{\text{CeO}_2(200)}} \times 100 \quad (3.1)$$

図 3.4 に様々な T_{max} 、 $P(\text{O}_2)$ で本焼成を行った YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する c 軸配向性を示す。ここで、青色が薄い色から濃い色になるにつれて c 軸配向性が高くなることを示している。また、 c 軸配向性が 25% の箇所を白色破線で示す。YBCO 線材の c 軸配向性は図 3.4(a)に示すように低 T_{max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ なるにつれて c 軸配向性が低下していることが分かる。また、高 T_{max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ になるにつれても同様に c 軸配向性が低下していることが分かる。これは、図 3.4(b)、(c)に示す(Y,Gd)BCO 線材、(Y,Sm)BCO 線材も同様の傾向である。

図 3.4(a)、(b)より、YBCO 線材及び (Y,Gd)BCO 線材の高 c 軸配向領域はほぼ同じ領域である。一方、図 3.4(c)に示すように(Y,Sm)BCO 線材は高 c 軸配向領域が高温側に移動していることが確認できる。

YBCO 線材及び (Y,Gd)BCO 線材、(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する c 軸配向性の結果より以下のことが分かった。①低 T_{max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ になるにつれていずれの REBCO 線材の c 軸配向性が低下する。②高 T_{max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ になるにつれていずれの REBCO 線材の c 軸配向性が低下する。③(Y,Sm)BCO 線材は、YBCO 線材及び (Y,Gd)BCO 線材に比べて c 軸配向領域が高温側にある。

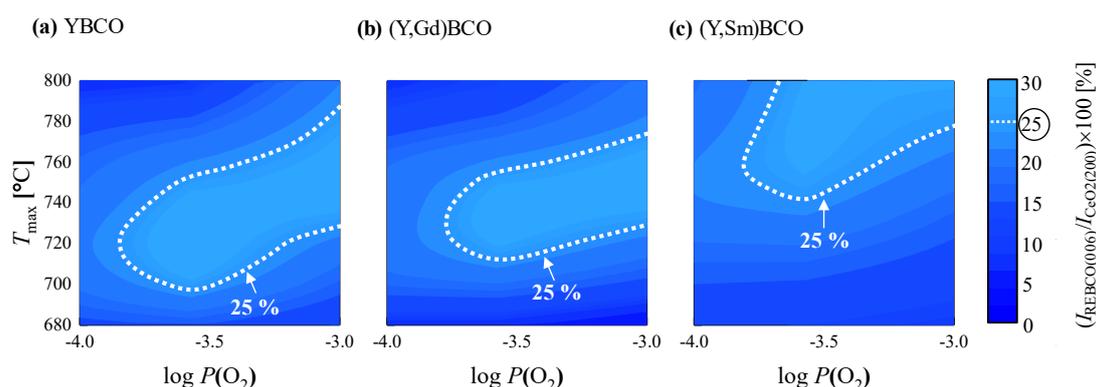


図 3.4 TFA-MOD 法で作製した (a)YBCO, (b)(Y,Gd)BCO 及び (c)(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する c 軸配向性。

B REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材の *a* 軸配向相混在率の評価

低 T_{\max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域で *c* 軸配向性低下の原因を調べるために 2θ - ω 測定から *a* 軸配向相混在率を求め評価を行った。評価方法は、 2θ - ω 測定から確認できる REBCO の 006 面のピーク強度と REBCO の 200 面のピーク強度を用いて以下の式で求めた[10]。

$$a \text{ 軸配向相混在率 [\%]} = \frac{I_{\text{REBCO}(200)}}{I_{\text{REBCO}(200)} + I_{\text{REBCO}(600)}} \times 100 \quad (3.2)$$

図 3.5 に様々な T_{\max} 、 $P(\text{O}_2)$ で本焼成を行った YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材、(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{\max} 状態図に対する *a* 軸配向相混在率を示す。ここで、紫色が薄い色から濃い色になるにつれて *a* 軸配向相混在率が高くなることを示している。また、図中に白破線で示すのは *a* 軸配向相混在率が 1.5 %の箇所である。図 3.5 に示すよう YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材共に低 T_{\max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ になるにつれて *a* 軸配向相混在率が増加していることが分かる。YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材の *a* 軸配向相が混在する領域は比較的同じであることが分かる。一方、(Y,Sm)BCO 線材は $P(\text{O}_2) = 0.09 \text{ kPa}$ ($\log P(\text{O}_2) = -3.0$) で比較すると 770°C 付近まで *a* 軸配向相が混在する領域が広がっており、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて約 50°C 高いことが分かる。また、この材料の違いによる *a* 軸配向相混在温度領域の違いは、PLD 法で作製した REBCO 薄膜の報告と同様の傾向を示している[11, 12]。

以上の結果より、図 3.4 と図 3.5 を比較すると低 T_{\max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域における *c* 軸配向性低下の原因は *a* 軸配向相の混在によるものと考えられる。また、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて(Y,Sm)BCO 線材の *c* 軸配向温度領域が高いのは、PLD 法同様に材料の包晶温度が *c* 軸の配向に影響を与えたと考えられる。

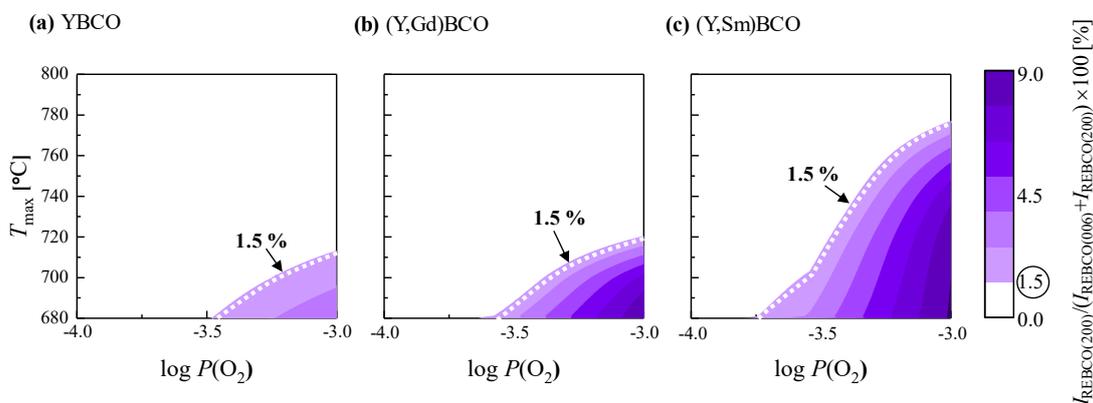


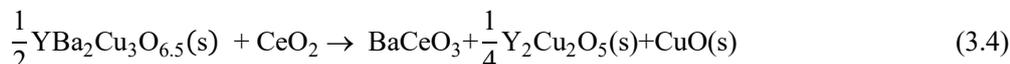
図 3.5 TFA-MOD 法で作製した (a)YBCO, (b)(Y,Gd)BCO 及び (c)(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{\max} 状態図に対する *a* 軸配向相混在率。

C REBa₂Cu₃O_{7-δ} 線材の BaCeO₃ 相混在率の評価

高 T_{\max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域で c 軸配向性低下の原因を調べるために 2θ - ω 測定から異相混在率を求め評価を行った。TFA-MOD 法における YBCO 形成には 2.1.2 項で述べたように中間生成物として $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 CuO 及び BaF_2 の結晶粒が存在するが 2θ - ω 測定に大きな差異は確認できなかった。一方、高 T_{\max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域で $2\theta = 28.7^\circ$ 付近に BaCeO_3 の 112 面のピークが確認できた。これは、 CeO_2 バッファ層上に作製した YBCO 薄膜で報告されているのと同様な結果である。そこで、 BaCeO_3 相に着目し BaCeO_3 相混在率を求めた。 BaCeO_3 相混在率の算出方法は、 2θ - ω 測定から確認できる BaCeO_3 の 112 面のピーク強度と REBCO の 006 面のピーク強度を用いて以下の式で求めた[10]。

$$\text{BaCeO}_3 \text{ 相混在率 } [\%] = \frac{I_{\text{REBCO}(200)}}{I_{\text{REBCO}(600)} + I_{\text{BaCeO}_3(112)}} \times 100 \quad (3.3)$$

図 3.6 に様々な T_{\max} 、 $P(\text{O}_2)$ で本焼成を行った YBCO 線材及び (Y,Gd)BCO 線材、(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{\max} 状態図に対する BaCeO_3 相混在率を示す。図より、REBCO 線材の違いに関わらず $T_{\max} = 0.009 \text{ kPa}$ ($\log P(\text{O}_2) = -4.0$) 付近で BaCeO_3 の 112 面のピークが確認され、温度の増加とともに BaCeO_3 相混在率が増加していることが分かる。図 3.7 の TFA-MOD 法で作製された YBCO 線材の断面 TEM 像に示すように CeO_2 バッファ層と YBCO 層の間で BaCeO_3 層状に形成されており YBCO 層内部に存在していないことが報告されている[13, 14]。この場合、REBCO 相の形成後に CeO_2 との界面で CeO_2 バッファ層の Ce と REBCO 相の Ba が拡散して CeO_2 バッファ層界面で BaCeO_3 が形成されたと考えられる。この時の BaCeO_3 の反応式は



と与えられる。

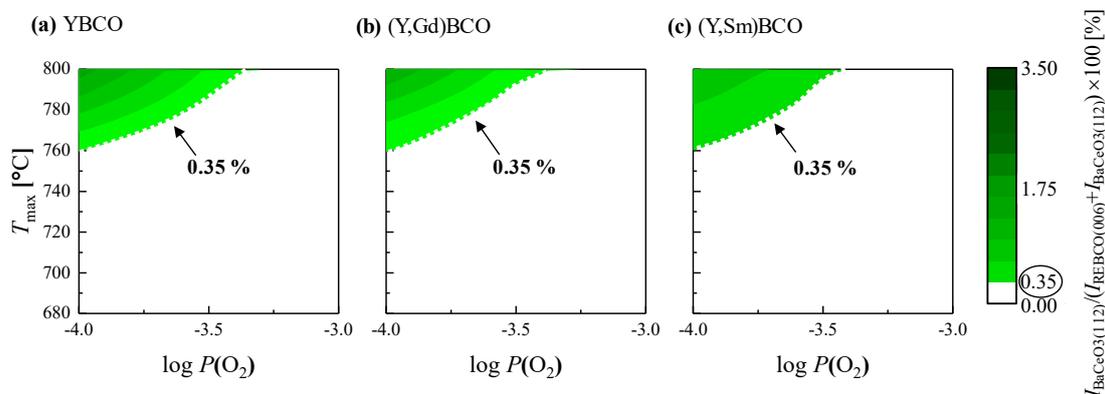


図 3.6 TFA-MOD 法で作製した (a)YBCO, (b)(Y,Gd)BCO 及び (c)(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{\max} 状態図に対する BaCeO_3 相混在率。

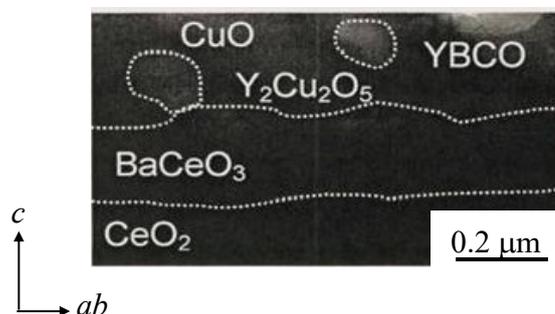


図 3.7 TFA-MOD 法で作製された YBCO 線材の断面微細構造観察像[11].

以上の結果より、図 3.4 と図 3.6 を比較すると高 T_{\max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域における c 軸配向性低下の原因は CeO_2 バッファ層と YBCO 層の間で BaCeO_3 層の形成によるものと考えられる。また、YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材において、 BaCeO_3 相混在温度領域は異なる REBCO 材料ではほぼ同じ温度領域であることから、 BaCeO_3 生成には REBCO 材料依存性がほぼないことが考えられる。

3.3.2 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 線材の自己磁場臨界電流密度 $J_c^{s.f.}$ 及び臨界温度 $T_{c,zero}$

前項で述べたように様々な作製条件における異なる REBCO 線材の結晶性について評価し、いずれの REBCO 線材も共通して低 T_{\max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域では a 軸配向相混在領域、高 T_{\max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域では BaCeO_3 相混在領域であることが確認された。そこで本項では様々な作製条件における REBCO 線材の超伝導特性について調べるために、自己磁場臨界電流密度($J_c^{s.f.}$)を 77 K にて評価した。

図 3.8 に様々な作製条件における異なる(a) YBCO、(b)(Y,Gd)BCO 及び(c)(Y,Sm)BCO 線材における $P(\text{O}_2)$ - T_{\max} 状態図に対する 77 K における $J_c^{s.f.}$ 特性を示す。ここで、赤い領域が $J_c^{s.f.} > 3.0 \text{ MA/cm}^2$ の領域であり、黄色い実線が応用上必要とされる $J_c^{s.f.} = 3.0 \text{ MA/cm}^2$ の境界である。一方、その他の領域では黒色になるにつれて $J_c^{s.f.}$ が低下していることを示している。また、低 T_{\max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域と高 T_{\max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域における白破線で囲う領域は、それぞれ a 軸配向領域と BaCeO_3 生成領域を示している。図より、白破線で示した a 軸配向領域においていずれの REBCO 線材においても $J_c^{s.f.}$ が 3.0 MA/cm^2 以下となっている。特に(Y,Sm)BCO 線材において、 $T_{\max} = 760^\circ\text{C}$ ($P(\text{O}_2) = 0.09 \text{ kPa}$) の場合では $J_c^{s.f.}$ が 1 MA/cm^2 以下となっており YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて極めて低いことが分かる。これは、(Y,Sm)BCO 線材は他の線材に比べて a 軸配向相混在率が高いと考えられる。一方、 BaCeO_3 生成領域の場合ではいずれの REBCO 線材においても $J_c^{s.f.}$ が 3.0 MA/cm^2 以下となっている。これは、前述したように CeO_2 バッファ層と REBCO 層との間に BaCeO_3 が生成されたと考えられる。

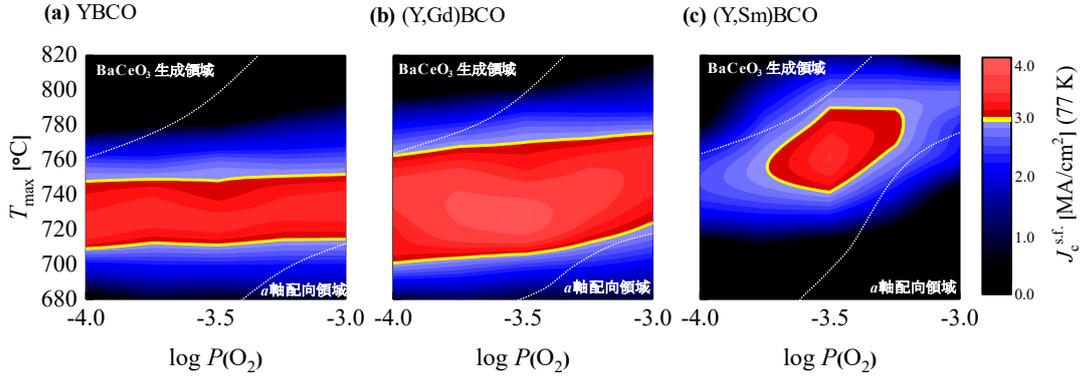


図 3.8 TFA-MOD 法で作製した(a)YBCO, (b)(Y,Gd)BCO 及び(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する 77 K における $J_c^{\text{s.f.}}$ 特性.

以上の結果より、 BaCeO_3 生成領域は REBCO 線材の違いによって変わらないため a 軸配向相領域が高温側に拡大している(Y,Sm)BCO 線材は YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて最適作製領域($J_c^{\text{s.f.}}$ が 3.0 MA/cm^2 以上の領域)が狭くなったと考えられる。一方、YBCO 線材と(Y,Gd)BCO 線材は図 3.4 に示す c 軸配向領域は同じにもかかわらず(Y,Gd)BCO 線材は高 $J_c^{\text{s.f.}}$ 領域が他の材料に比べて広いことより、長尺線材作製に適していると考えられる。

次に(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて c 軸配向領域が同じにもかかわらず最適作製領域が広い理由を調べるために臨界温度 $T_{c,\text{zero}}$ を評価した。図 3.9 に $P(\text{O}_2) = 0.027 \text{ kPa}$ における T_{max} に対する(a) c 軸配向性、(b) $T_{c,\text{zero}}$ 及び $J_c^{\text{s.f.}}$ を示す。図 3.9(a)に示すように YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材の T_{max} に対する c 軸配向性はほぼ同様の傾向であることが分かる。一方、図 3.9(b)に示す $T_{c,\text{zero}}$ 及び $J_c^{\text{s.f.}}$ の T_{max} 依存性より、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて $T_{c,\text{zero}}$ が約 0.5 K 高いことが分かる。同様に $J_c^{\text{s.f.}}$ においても(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて約 1.2 倍の 4.1 MA/cm^2 ($T_{\text{max}} = 720^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 0.027 \text{ kPa}$)と高い特性を示した。以上の結果より、 c 軸配向領域が同じにもかかわらず(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて広い最適作製領域を示したのは $T_{c,\text{zero}}$ が高いためであると考えられる。

$J_c^{\text{s.f.}}$ の $T_{c,\text{zero}}$ 依存性を詳しく調べるために図 3.10 に $T_{c,\text{zero}}$ に対する(a)77 K、(b)65 K における $J_c^{\text{s.f.}}$ を示す。図より、 $T_{c,\text{zero}}$ の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ が向上していることが分かる。一般的に J_c は磁束クリープの無い理想的な J_{c0} を用いて

$$J_c = J_{c0} \left(1 - S \cdot \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right) \quad (3.5)$$

と表すことが出来る。ここで磁束クリープレート S は $S = -\text{dln}(J_c)/\text{dln}(t)$ であり、 t_0 は初期時間である。磁束クリープの無い理想的な J_{c0} は

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \quad (3.6)$$

と表すことが出来る。ここで、 A 、 m 、 γ 、 δ はピンニングパラメータ、 B_{c2} は上部臨界磁場である。ここで、 T_c の依存性のみを考えると J_c は

$$J_c \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m \quad (3.7)$$

という比例関係になる。ここで m は、TFA-MOD 法で作製された REBCO 線材で報告されている $m=1.5$ を用いる[15]。図 3.10(a), (b)に式(3.7)を用いた J_c の $T_{c,\text{zero}}$ 依存性を破線で示す。図中の破線で示すように、77 K、65 K とともに $T_{c,\text{zero}}$ の増加に伴う $J_c^{\text{s.f.}}$ の向上は、破線で示す傾向と同様である。よって、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて広い最適作製領域を示したのは $T_{c,\text{zero}}$ の向上によるものと考えられる。

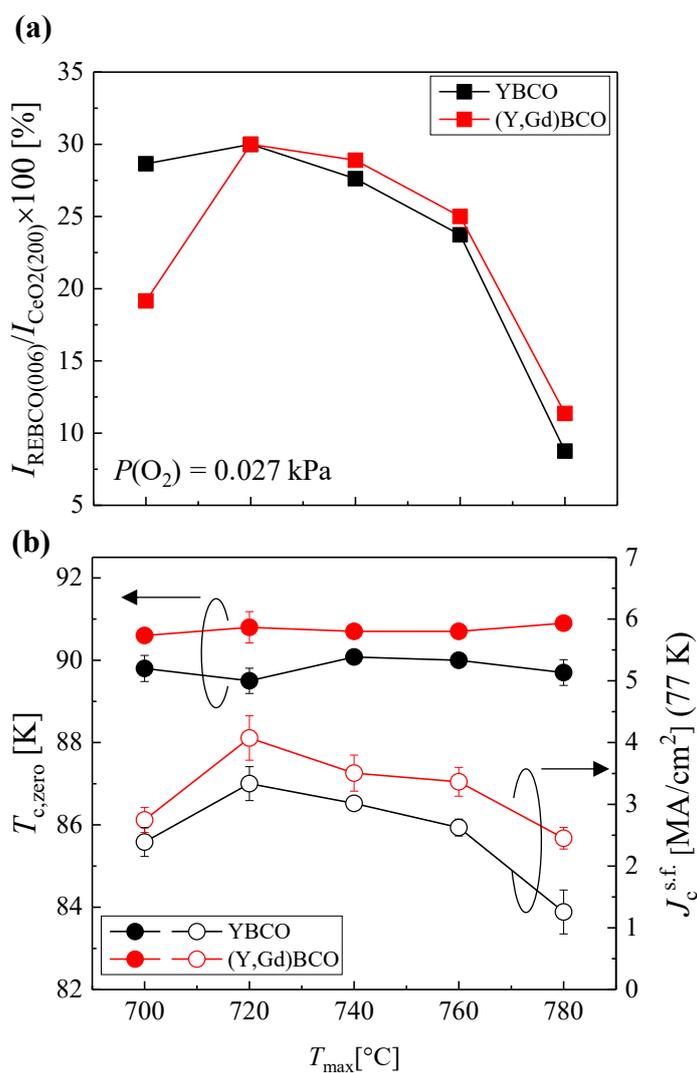


図 3.9 TFA-MOD 法で作製した YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材 T_{max} に対する(a)c 軸配向性, (b) $T_{c,\text{zero}}$ 及び 77 K における $J_c^{\text{s.f.}}$ 特性.

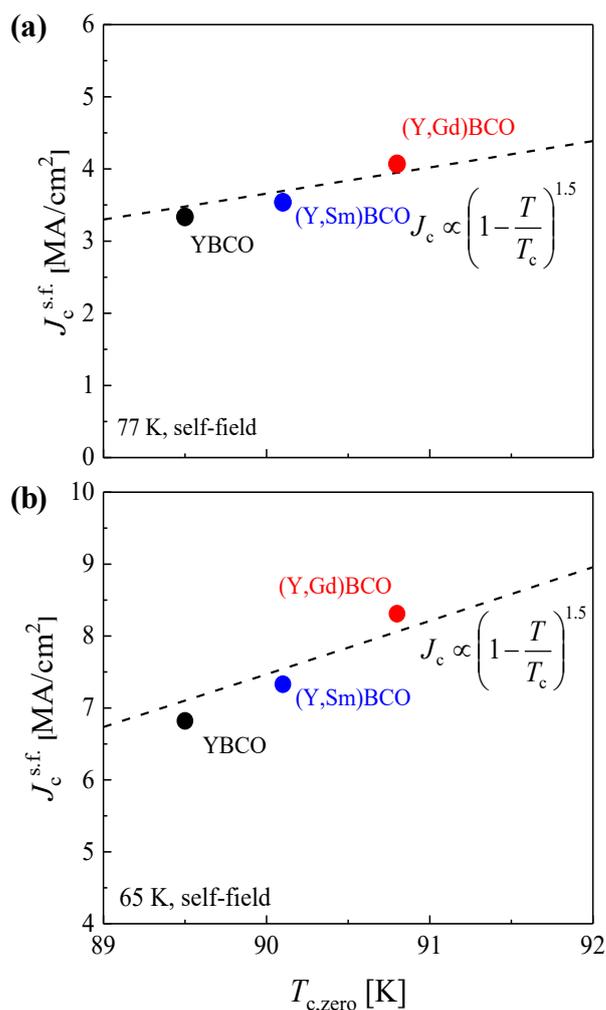


図 3.10 TFA-MOD 法で作製した YBCO, (Y,Gd)BCO 及び(Y,Sm)BCO 線材の $T_{c,\text{zero}}$ に対する (a)77 K, (b)65 K における $J_c^{\text{s.f.}}$ 特性.

3.3.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の J_c の磁場依存性

これまでに $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材の(Y,Sm)BCO 線材の結晶性及び自己磁場超伝導特性について議論した。その結果、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材や(Y,Sm)BCO 線材に比べて T_{max} - $P(\text{O}_2)$ 状態図に対する高 $J_c^{\text{s.f.}}$ 領域が広いことが明らかになった。

本節では、マグネット応用上重要な REBCO 線材の磁場中 J_c 特性の評価を行う。測定には、作製条件が広い YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材の最適条件である $T_{\text{max}} = 720^\circ\text{C}$ 、 $P(\text{O}_2) = 0.027 \text{ kPa}$ で作製した線材を用いた。具体的には、測定温度は 77 K、線材表面に垂直方向 (c 軸方向) に磁場を印加した。

図 3.11(a) に YBCO 及び(Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場依存性を示す。図 3.11(a) より、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて全ての磁場で高い J_c を示すことが分かる。この磁場中 J_c の向上は、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示すためである。一方、

(Y,Gd)BCO 線材の不可逆磁場($\mu_0 H_{\text{irr}}$)の向上は YBCO 線材に比べて $T_{\text{c,zero}}$ が高いことに起因すると考えられる。

次に、 $J_c \propto H^{-\alpha}$ の乗数 α を用いて磁束ピンニング特性について考える。図 3.11(b)に J_c 及び $\mu_0 H$ を $J_c^{\text{s.f.}}$ 及び $\mu_0 H_{\text{irr}}$ で規格化した値を示す。図 3.11(b)に示すように(Y,Gd)BCO 線材と YBCO 線材は中磁場領域で $J_c \propto H^{-\alpha}$ に沿って J_c が低下していることが分かる。また、乗数 α において(Y,Gd)BCO 線材と YBCO 線材は $\alpha = 0.7$ とほぼ同じ値であることが分かる。これは(Y,Gd)BCO 線材及び YBCO 線材で磁束ピンニング特性が同じであることを示している。

以上の結果より Y の一部を Gd に置換した(Y,Gd)BCO 線材は、YBCO 線材と同じ磁束ピンニング特性である。一方、磁場中 J_c の向上は $T_{\text{c,zero}}$ の向上によって自己磁場 J_c に加えて不可逆磁場が向上した結果、あらゆる磁場で高い磁場中 J_c 特性($\mathbf{H} \parallel c$)を示したと考えられる。よって、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて長尺線材の材料としてだけでなく磁場中応用であるマグネット応用に期待できる。

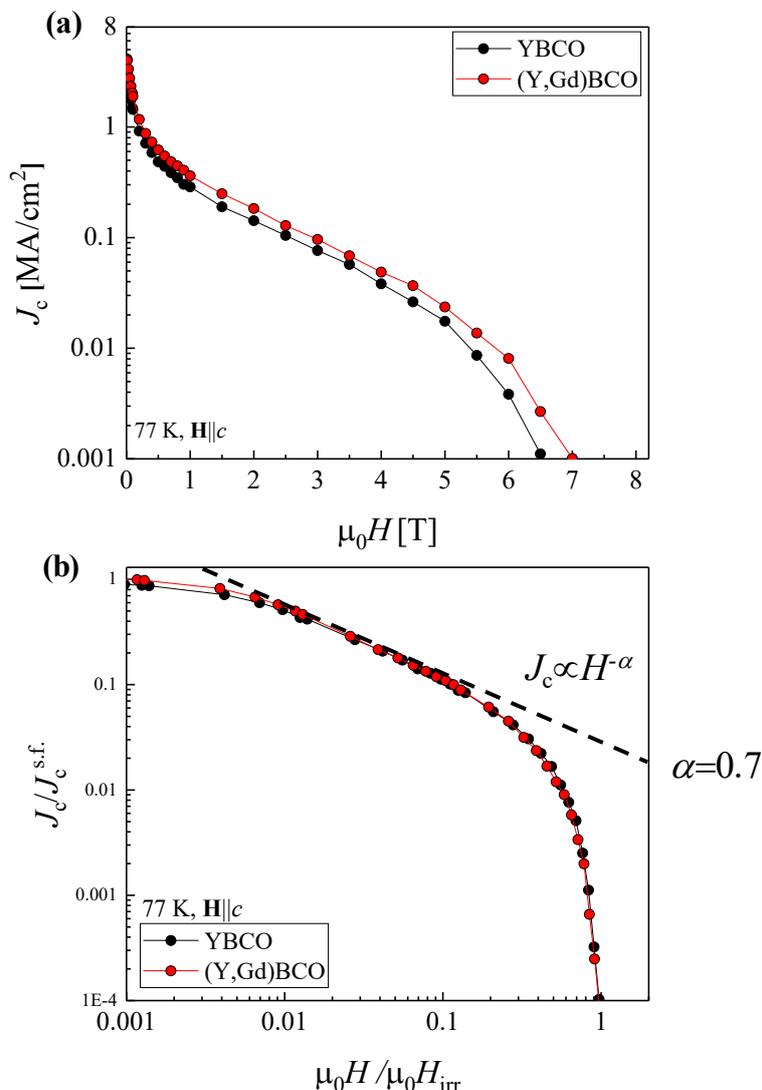


図 3.11 TFA-MOD 法で作製した YBCO 及び(Y,Gd)BCO 線材の 77 K, $\mathbf{H} \parallel c$ における(a) J_c の磁場依存性, (b) $J_c/J_c^{\text{s.f.}}$ の $\mu_0 H / \mu_0 H_{\text{irr}}$ 依存性。

3.4 CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いが $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の超伝導特性に及ぼす影響

前節までに YBCO 線材、Y の一部を他の RE に置換した $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材及び $(\text{Y,Sm})\text{BCO}$ 線材の作製条件の違いが REBCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響について議論した。その結果、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材は YBCO 線材と $(\text{Y,Sm})\text{BCO}$ 線材に比べて広い作製条件で高い超伝導特性を示すことが確認された。以後、REBCO 材料として $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ を用いて議論する。

1.5.3 項で述べたように REBCO 超伝導線材において高い J_c 特性を得るためには、 c 軸配向の 1 軸配向だけでなく、 ab 面方向を揃えた 2 軸配向が重要である。これまでに多くの研究者がバイクリスタル単結晶基板を用いて YBCO 薄膜の J_c の結晶粒境界角依存性を報告しており(図 1.47 及び図 1.49)、結晶粒傾角の増加に伴い急激に J_c 特性が低下することが知られている[16]。しかしながら、実用金属基板を用いた CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いが $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響については詳しく調べられていない。そこで、本節では CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いが $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

3.4.1 異なる面内配向性を有する CeO_2 バッファ層上 $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の作製条件

本研究では面内配向性の違う CeO_2 バッファ層金属基板を用いて $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材を作製した。作製した線材の断面構造図を図 3.12 に示す。図 3.12(b)-(d)に示すように CeO_2 バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$)が 2° 、 3° 、 4° を用いた。 CeO_2 バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ の制御は、2.3 項で述べたように CeO_2 バッファ層の膜厚及び Y_2O_3 ベッド層導入の有無で行った。また、比較として図 3.12(a)に示すように SrTiO_3 (STO)単結晶基板上に TFA-MOD 法を用いて $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ ($(\text{Y,Gd})\text{BCO}/\text{STO}$)薄膜を作製した。いずれの試料の仮焼成条件は、図 2.6(b)に示すプロファイルで行った。本焼成条件は、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}/\text{STO}$ 薄膜の場合は図 3.13 に示す焼成プロファイルを用いて作製した[17]。 CeO_2 バッファ層金属基板を用いて作製した $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材は、図 3.13(b)に示す焼成プロファイルを用いて作製した。作製した試料の超伝導層の膜厚はいずれも $0.4\mu\text{m}$ である。超伝導特性の評価には、図 4.14 に示す四端子測定用測定試料で行った。

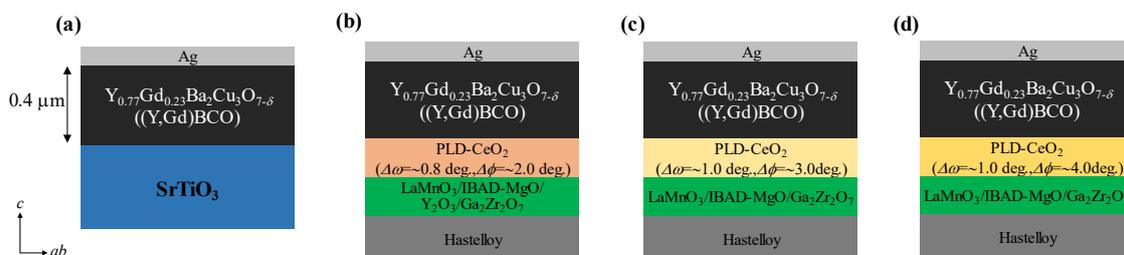


図 3.12 TFA-MOD 法で作製した(a) SrTiO_3 単結晶基板上 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 薄膜, (b), (c), (d) CeO_2 バッファ層上 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の断面構造図。

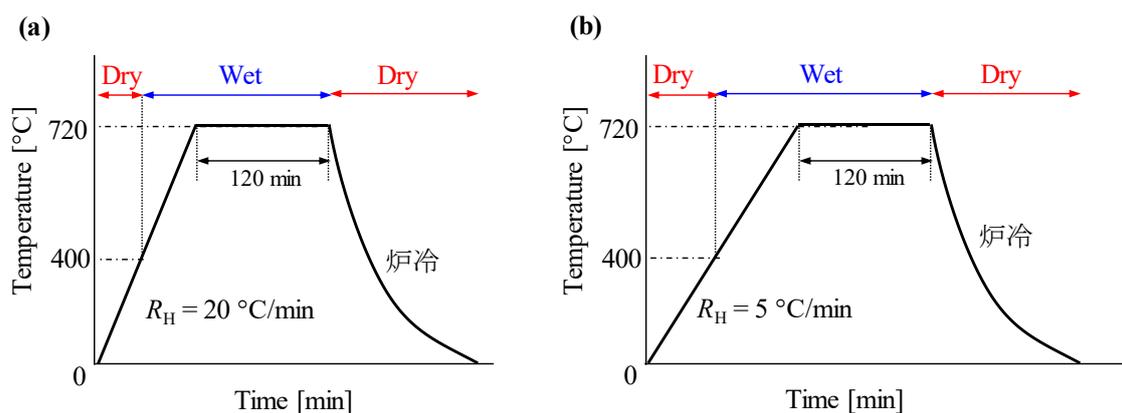


図 3.13 (a)SrTiO₃ 単結晶基板上(Y,Gd)BCO 薄膜、(b)CeO₂ バッファ層上(Y,Gd)BCO 線材作製で用いた本焼成プロファイル。

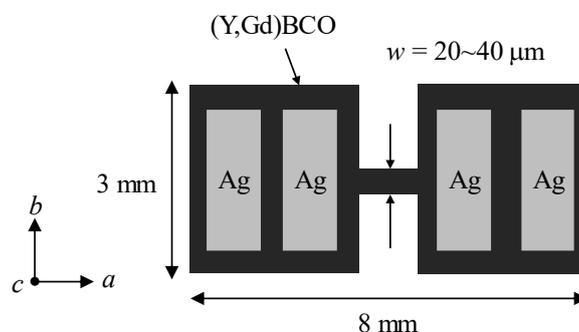


図 3.14 四端子用測定試料の平面図。

3.4.2 CeO₂ バッファ層の面内配向性が(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響

本項では、CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が(Y,Gd)BCO 線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響を検討する。

図 3.15(a)に CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ に対する(Y,Gd)BCO 線材の面内配向性($\Delta\phi$)を示す。ここで、(Y,Gd)BCO/STO 薄膜は $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}=0^\circ$ にプロットした。図より、CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が小さくなるにつれて、(Y,Gd)BCO 線材の $\Delta\phi$ は小さくなっていることが分かる。図 3.15(b)に CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ に対する(Y,Gd)BCO 線材の 77 K における $J_c^{\text{s.f}}$ を示す。図より、CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が小さくなるにつれて、 $J_c^{\text{s.f}}$ 特性は増加していることが分かる。 $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}=2^\circ$ の CeO₂ バッファ層上(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2}=2^\circ$)線材は、77 K において $J_c^{\text{s.f}}=5.1 \text{ MA/cm}^2$ と高い値を示し、(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2}=4^\circ$)線材に比べて 1.4 倍向上していることが分かる。これは、CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が小さくなることで(Y,Gd)BCO 線材の結晶粒界が改善したため $J_c^{\text{s.f}}$ 特性が向上したと考えられる。図 4.15(c)に CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ に対する $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}=0^\circ$ における $J_c^{\text{s.f}}$ で規格化した $J_c^{\text{s.f}}/J_c^{\text{s.f}}(\Delta\phi=0^\circ)$ 特性を示す。比較として、PLD 法で作製したバイクリスタル STO 単結晶基板上 YBCO 薄膜を示す[16]。図に示すように、いずれの作製方法においても $J_c^{\text{s.f}}$ 特性の $\Delta\phi$ 依存性は良く一致していることが分かる。これよ

り、TFA-MOD や PLD 法といった結晶成長様式の違いは、 $J_c^{s.f}$ 特性の $\Delta\phi$ 依存性に影響を与えないことが明らかになった。

以上をまとめると CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が改善することで超伝導層の結晶粒界が改善され、 $J_c^{s.f}$ 特性が向上することが明らかになった。更に、PLD 法のように TFA-MOD 法とは異なる成長様式においても $J_c^{s.f}$ 特性の $\Delta\phi$ 依存性の傾向は同様であることが確認され、結晶成長様式の違いは $J_c^{s.f}$ 特性の $\Delta\phi$ 依存性に影響を与えないことが明らかになった。

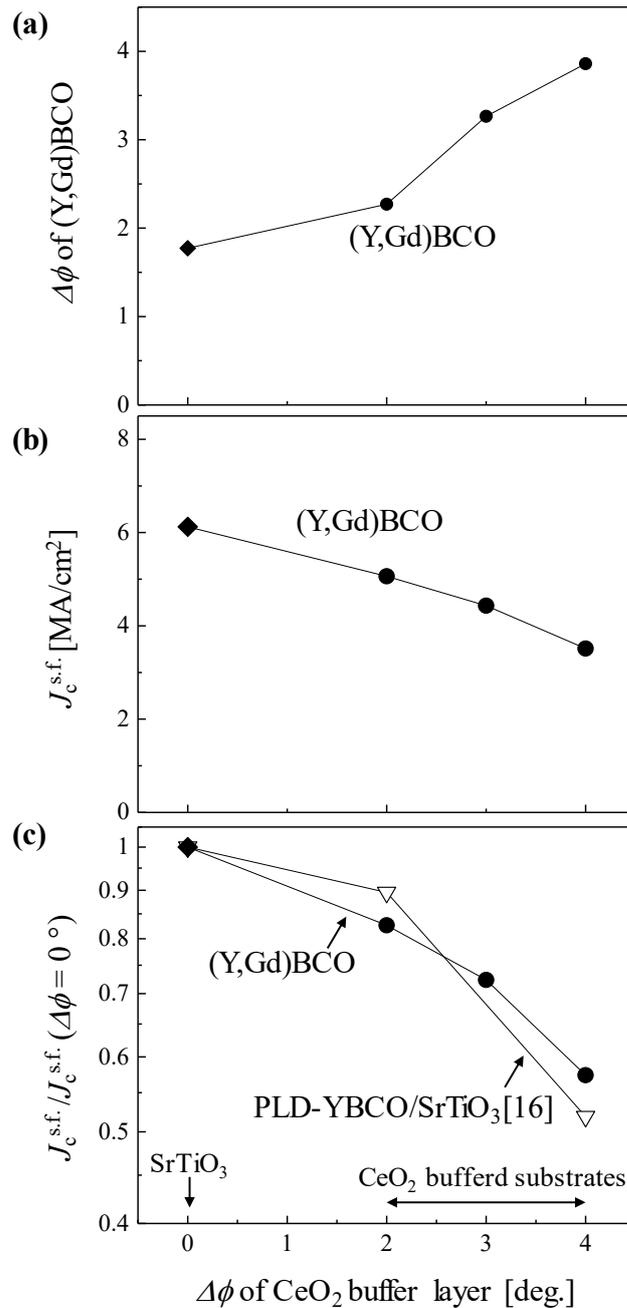


図 3.15 TFA-MOD 法で作製した(Y,Gd)BCO 線材の CeO₂ バッファ層の $\Delta\phi$ に対する (a)(Y,Gd)BCO 層の $\Delta\phi$, (b) 77 K における $J_c^{s.f.}$, (c) $J_c^{s.f.}/J_c^{s.f.}(\Delta\phi = 0^\circ)$ [18].

3.4.3 CeO_2 バッファ層の面内配向性が $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響

前項では CeO_2 バッファ層の面内配向性の向上により、TFA-MOD $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の結晶粒界が改善され、 $J_c^{\text{s.f}}$ 特性が向上することを明らかにした。次に、本研究の目的である高磁場マグネット応用超伝導線材の実用化に向けて、 CeO_2 バッファ層の面内配向性が $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

図 3.16(a) に 77 K、 $\mathbf{H} \parallel c$ における $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材及び $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の磁場中 J_c 特性を示す。また、挿入図は J_c を $J_c^{\text{s.f}}$ で規格化した磁場依存性を示す。図より、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材は $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材に比べて高い磁場中 J_c を示している。挿入図より、規格化した $J_c/J_c^{\text{s.f}}$ の磁場依存性の傾向はよく一致していることが分かる。また、中磁場領域 ($\mu_0 H = 0.1 \sim 1$ T) において $J_c \propto H^\alpha$ に沿って J_c が低下しており、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材と $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の乗数 α はそれぞれ $\alpha = 0.67, 0.63$ とほぼ同程度であることが分かる。これらの結果より、 CeO_2 バッファ層の面内配向性の改善は自己磁場だけでなく磁場中 J_c 特性の向上にも寄与することが明らかになった。一方、 CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いによる磁束ピンニング特性への影響はほとんどないと考えられる。

次に CeO_2 バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁束ピンニング特性への影響を詳しく調べるために不可逆磁場 ($\mu_0 H_{\text{irr}}$) の温度依存性を調べた。図 4.16(b) に $\mathbf{H} \parallel c$ 及び $\mathbf{H} \parallel ab$ における $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材及び $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の $\mu_0 H_{\text{irr}}$ を示す。図より、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材は $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の臨界温度 ($T_{\text{c,zero}}$) はそれぞれ $T_{\text{c,zero}} = 90.1, 90.3$ K と同程度である。また、 $\mathbf{H} \parallel c$ 及び $\mathbf{H} \parallel ab$ における $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材及び $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の $\mu_0 H_{\text{irr}}$ はよく一致していることが分かる。これより、本研究における測定磁場、温度における CeO_2 バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ の違いによる $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁束ピンニング特性への影響はないことが明らかになった。

3.4.3 CeO_2 バッファ層の面内配向性が $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の J_c の磁場印加角度依存性に及ぼす影響

本項では CeO_2 バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ の違いが $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁場中 J_c 特性への影響を詳しく調べるために J_c の磁場印加角度依存性を評価した。

図 3.17(a), (b) 及び (c) に 77 K における $\mu_0 H = 1, 3, 5$ T の $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材及び $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。ここで、挿入図に J_c を $J_c^{\text{s.f}}$ で規格化した磁場印加角度依存性を示す。図より高配向 CeO_2 バッファ層上に作製した $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材は、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材に比べて全ての磁場印加角度で高い磁場中 J_c を示していることが分かる。 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ)$ 線材における J_c の最小値 ($J_{c,\text{min}}$) は $\mu_0 H = 1, 3, 5$ T の順に $J_{c,\text{min}} = 0.53, 0.13, 0.04$ MA/cm² と $(\text{Y,Gd})\text{BCO}(\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ)$ 線材に比べて約 1.3 倍であり、この向上率は $J_c^{\text{s.f}}$ と同程度である。

図 3.17 の挿入図より、 CeO_2 バッファ層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ の違いによる (Y,Gd)BCO 線材の $J_c/J_c^{\text{s.f.}}$ の磁場印加角度依存性は同様の傾向を示していることが分かる。これより、 CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いによる磁束ピンニング特性への影響はほとんどないと考えられる。

以上の結果より、高配向 CeO_2 バッファ層を有する高配向金属基板を用いることで (Y,Gd)BCO 層の結晶粒界が改善し、 $J_c^{\text{s.f.}}$ 特性が向上することで磁場中 J_c が向上することが明らかになった。一方、 CeO_2 バッファ層の面内配向性の違いによる (Y,Gd)BCO 線材の磁束ピンニング特性への影響はほとんどないことから、更なる磁場中 J_c 特性の向上に向けて磁束ピンニング点の導入が必要不可欠であることが明らかになった。

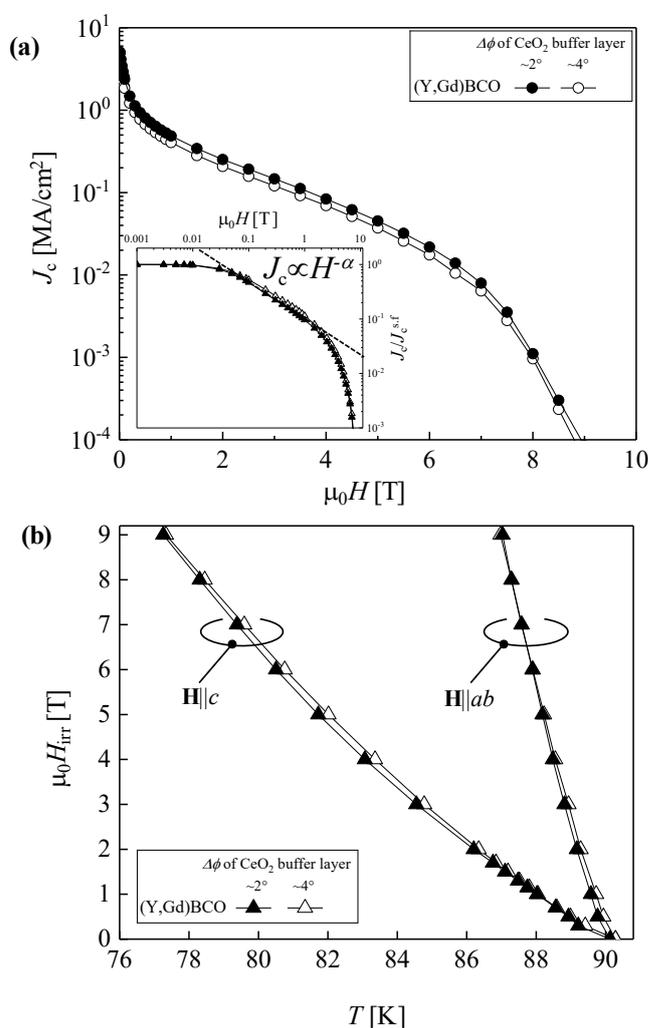


図 3.16 (Y,Gd)BCO ($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ$) 及び (Y,Gd)BCO ($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ$) 線材の (a) 77 K, $\mathbf{H}||c$ における J_c の磁場依存性, (b) $\mathbf{H}||c$ 及び $\mathbf{H}||ab$ における $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の温度依存性 [18].

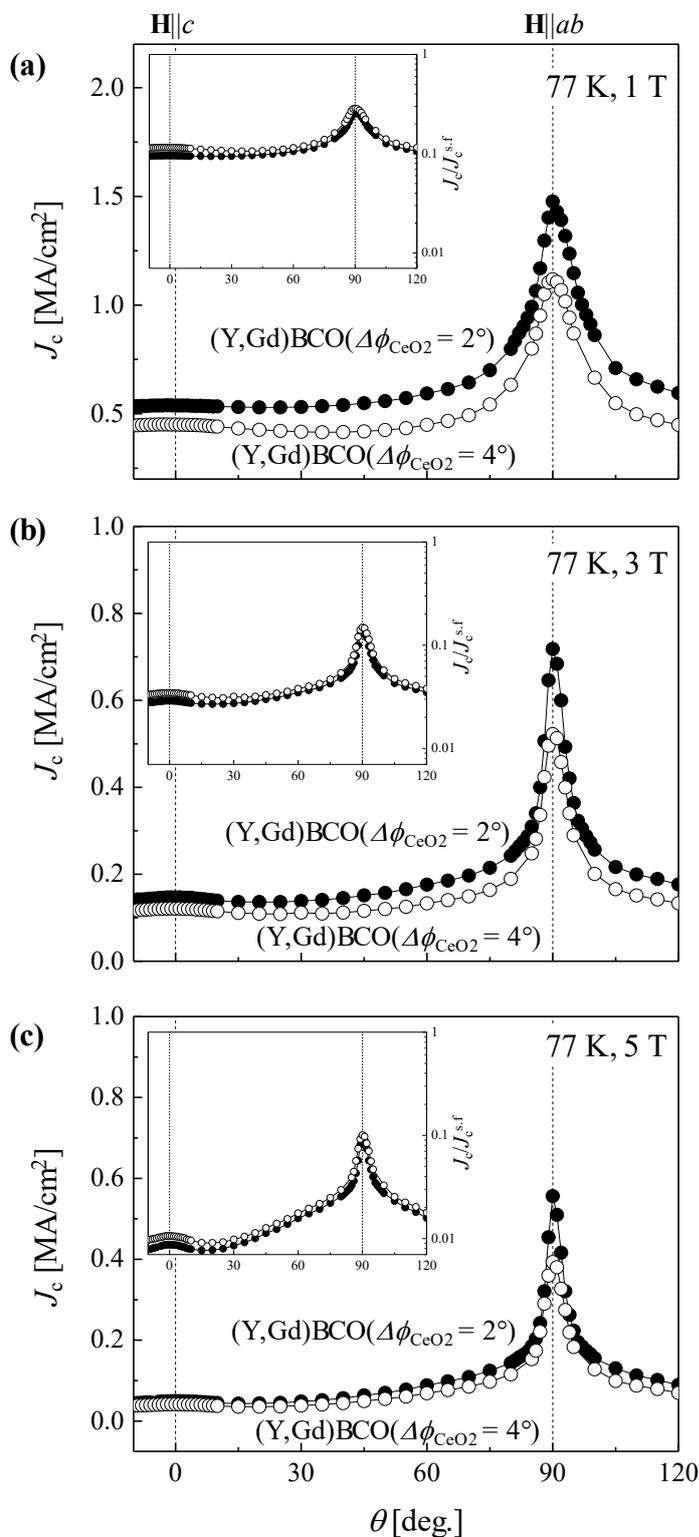


図 3.17 77 K, 各磁場における(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ$)及び (Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ$)線材の J_c の磁場印加角度依存性[18].

3.5 異なる酸素アニール温度が $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の超伝導特性に及ぼす影響

前節では、 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の異なる磁場中 J_c 特性の向上に向けて高配向 CeO_2 バッファ層を有する金属基板上 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁場中超伝導特性について議論した。高配向 CeO_2 バッファ層を用いることで $J_c^{s,f}$ 特性だけでなく磁場中 J_c 特性においても高い J_c を示すことが明らかになった。以後、本論文では CeO_2 バッファ層の面内配向性 $\Delta\phi \sim 2.0^\circ$ の金属基板を用いて $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材を作製した。

3.1 節で述べたように酸素アニール温度は銅氧化物系超伝導体である YBCO 線材の超伝導特性に大きく影響を与え、REBCO 材料によって最適酸素アニール温度が異なることが報告されている[19]。図 3.18 に示すよう YBCO バルク体の最適酸素アニール温度 (T_A) は約 500°C と高温に比べて GdBCO バルク体では 200°C と低温であることが分かる[19]。本研究で作製した混晶系である $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材における酸素アニール温度が超伝導特性に及ぼす影響について詳しく調べられていない。そこで、本節では酸素アニール温度による酸素量制御(キャリア制御)が $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の自己磁場及び磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

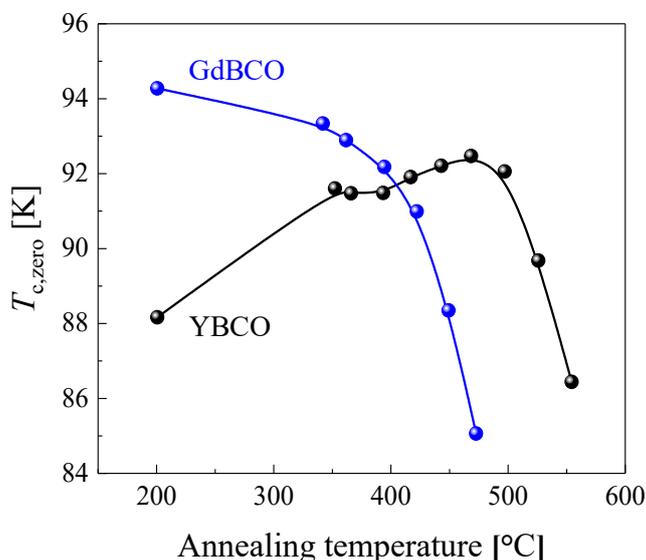


図 3.18 YBCO 及び GdBCO 超伝導バルク体における $T_{c,zero}$ の酸素アニール温度依存性[19].

3.5.1 (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の作製及び酸素アニール条件

本研究で作製した(Y,Gd)BCO 線材の仮焼成条件は第2章の図 2.6(b)に示すプロファイルで行った。本焼成は図 3.1 に示すプロファイルを用いた。詳しい本焼成条件は表 1.2 に示す。作製した(Y,Gd)BCO 線材の断面構造図を図 3.19(a)に示す。本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y_2O_3 ベッド層を導入した PLD-CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/ Y_2O_3 / Ga_2ZrO_7 /Hastelloy 基板を用いて(Y,Gd)BCO 線材の作製を行った。この構造の CeO₂ バッファ層の *c* 軸配向性 $\Delta\omega = \sim 0.8^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi = \sim 2.0^\circ$ である。

本研究で用いた酸素アニールプロファイルを図 3.20 に示す。酸素アニール温度(T_A)は 300 ~ 550°C と変化させた、酸素アニール温度保持時間は 3 h と一定にし、酸素流量を 2.5 l/minで行った。酸素アニール温度の影響を調べるために酸素アニール温度保持時間終了後は酸素を止め急冷した。酸素アニール処理は T_c 、 J_c 測定用及び Hall 測定用に図 3.19(b)及び(c)に示すようにブリッジを加工し、銀蒸着後に行った。

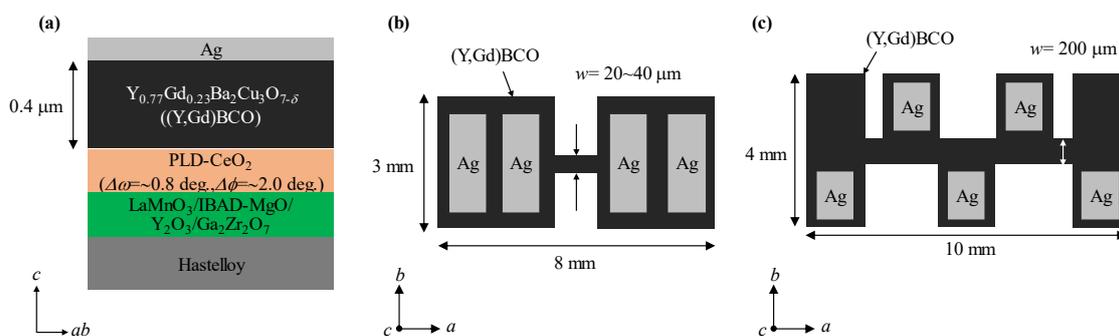


図 3.19 本研究で作製した(Y,Gd)BCO 線材の(a)断面構造図, (b) T_c 及び J_c 測定用, (c)Hall 測定用試料の平面図.

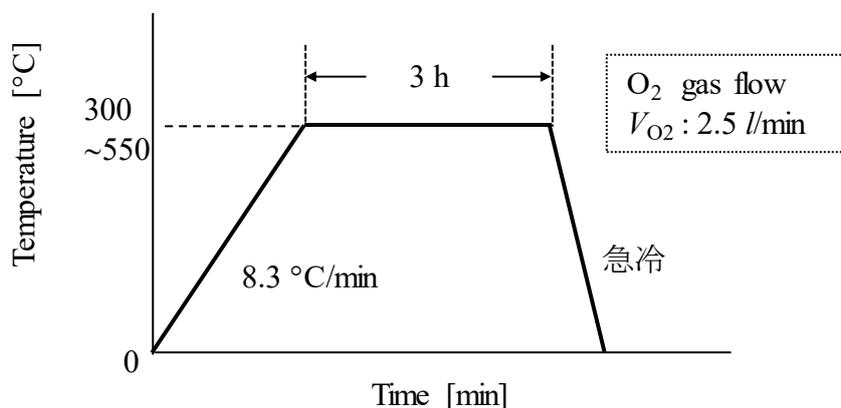


図 3.20 本研究で用いた酸素アニールプロファイル.

3.5.2 酸素アニール温度の異なる $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の不可逆磁場及び上部臨界磁場

酸素アニール温度が $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の上部臨界磁場 ($\mu_0 H_{c2}$) 及び不可逆磁場 ($\mu_0 H_{irr}$) に与える影響を調べるために、電気抵抗率の温度依存性を測定した。図 3.21 に様々な T_A における $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の (a) $\mathbf{H}\parallel ab$ 及び (b) $\mathbf{H}\parallel c$ の $\mu_0 H_{c2}$ を示す。また、図中には横軸を上部臨界温度 (T_{c2}) で規格化した図を示す。図 3.21(a) より、 $\mathbf{H}\parallel ab$ における $\mu_0 H_{c2}$ は $T_A = 450^\circ\text{C}$ の $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材 ($T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材と省略して述べる) が最も高い値を示し、 $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材が最も低い値を示した。また、図 3.21(b) に示す $\mathbf{H}\parallel c$ における $\mu_0 H_{c2}$ においても同様の傾向であることが分かる。次に、図 3.21(a) の挿入図より、 $\mathbf{H}\parallel ab$ においては $\mu_0 H_{c2}$ の傾きは T_A に依存しないことが分かる。一方、3.21(b) の挿入図より、 $\mathbf{H}\parallel c$ においては $\mu_0 H_{c2}$ の傾きが T_A により変わる。特に $T_A = 550^\circ\text{C}$ 線材における $\mu_0 H_{c2}$ の傾きは他に比べて小さい。一般的に $\mu_0 H_{c2}$ はキャリア濃度の影響を大きく受けることから、 T_A の違いによって $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材のキャリア濃度が異なることが $\mu_0 H_{c2}$ の違いに影響したと考えられる。

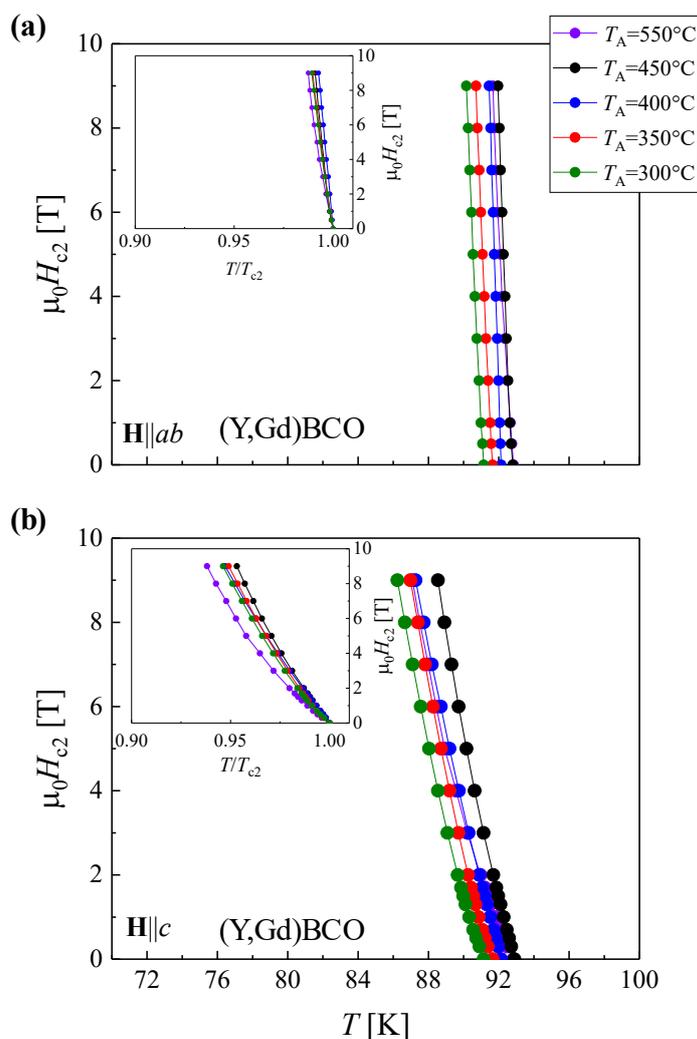


図 3.21 (a) $\mathbf{H}\parallel ab$, (b) $\mathbf{H}\parallel c$ における T_A の異なる $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の $\mu_0 H_{c2}$ 特性.

図 3.22 に様々な T_A における (Y,Gd)BCO 線材の (a) $\mathbf{H}\parallel ab$ 及び (b) $\mathbf{H}\parallel c$ の $\mu_0 H_{\text{irr}}$ を示す。また、図中には横軸を臨界温度 ($T_{c,\text{zero}}$) で規格化した図を示す。図 3.22(a) より、 $\mathbf{H}\parallel ab$ における $\mu_0 H_{\text{irr}}$ は $T_A=450^\circ\text{C}$ が最も高い値を示していることが分かる。一方、図 3.22(b) より $\mathbf{H}\parallel c$ における $\mu_0 H_{\text{irr}}$ は $\mathbf{H}\parallel ab$ とは異なり 82 K 以下では $T_A=400$ 線材が高く、77 K の $\mu_0 H_{\text{irr}}$ は外挿すると $\mu_0 H_{\text{irr}}=10.8\text{ T}$ であることが確認された。次に、図 3.22(a) 及び (b) の挿入図より、 $\mathbf{H}\parallel ab$ における $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の傾きは T_A に依存しないことが分かる。一方、 $\mathbf{H}\parallel c$ における $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の傾きは、 T_A により違うことが分かる。特に $T_A=550^\circ\text{C}$ 線材は傾きが小さいことが分かる。これは、キャリア濃度の影響を受けた $\mu_0 H_{c2}$ の違いが $\mu_0 H_{\text{irr}}$ に影響を与えていると考えられる。

以上の結果より T_A を変えることにより (Y,Gd)BCO 線材のキャリア濃度の影響を受け、 $\mu_0 H_{c2}$ に違いが確認された。一方、 $\mu_0 H_{c2}$ 及び $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の傾きにおいて $\mathbf{H}\parallel ab$ では変わりがなく T_A に依存しないが、 $\mathbf{H}\parallel c$ では T_A の違いで傾きが違うことが確認された。

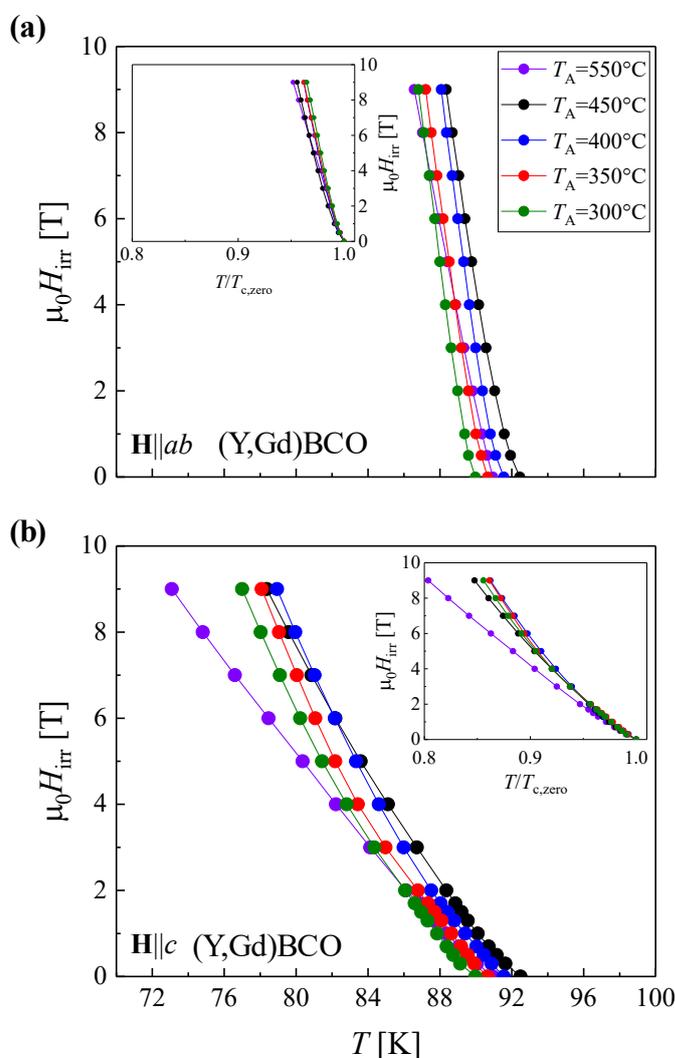


図 3.22 (a) $\mathbf{H}\parallel ab$, (b) $\mathbf{H}\parallel c$ における T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の $\mu_0 H_{\text{irr}}$ 特性.

3.5.3 酸素アニール温度が $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の自己磁場 J_c 特性に及ぼす影響

前項の $\mu_0 H_{c2}$ の結果より、酸素アニール温度 (T_A) の違いが $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材のキャリア濃度に影響を及ぼしていることが考えられる。そこで本項では酸素アニール温度の違いが $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の自己磁場 J_c 特性に及ぼす影響について検討する。

図 3.23(a) に T_A に対する 77 K 及び 65 K における自己磁場 J_c ($J_c^{\text{s.f.}}$) を示す。図より、 T_A の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ は低下していることが分かる。最も高い T_A の高い $T_A=550^\circ\text{C}$ 線材は、 $J_c^{\text{s.f.}}=2.1 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 4.8 MA/cm^2 (@ 65 K) を示した。一方、最も高い T_A の低い $T_A=300^\circ\text{C}$ 線材は $J_c^{\text{s.f.}} = 5.1 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 11 MA/cm^2 (@ 65 K) を示し、 $T_A = 550^\circ\text{C}$ 線材に比べて 2 倍程度高い値である。この要因を詳しく調べるために電気抵抗率の温度依存性を測定し、 $T_{c,\text{zero}}$ 及び $T_{c,\text{onset}}$ を調べた。図 3.23(b) に T_A に対する $(\text{Y,Gd})\text{CBCO}$ 線材の $T_{c,\text{zero}}$ 及び $T_{c,\text{onset}}$ を示す。 $T_{c,\text{zero}}$ に着目すると低 T_A 及び高 T_A では $T_{c,\text{zero}}$ は低く、 $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材で最も高い 92.3 K を示した。これより、 $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材は最適ドーピングであることが確認された。 $T_A=450^\circ\text{C}$ より低い T_A の場合、 $T_{c,\text{zero}}$ が低いにもかかわらず $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材に比べて高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示した。一方、 $T_A=450^\circ\text{C}$ より低い T_A の場合、低い $T_{c,\text{zero}}$ は $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材に比べて低い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示した。これらは T. E. Talantsev らの報告と同じ傾向であり、MOD 法で作製された YBCO 薄膜において、最大 $T_{c,\text{zero}}$ を示す最適ドーピング状態で $T_{c,\text{zero}}=94.1 \text{ K}$ 、 $J_c^{\text{s.f.}}=1 \text{ MA/cm}^2$ に対して低 $T_{c,\text{zero}}$ を示すオーバードーピング状態では高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示し、低 $T_{c,\text{zero}}$ を示すアンダードーピング状態では低い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示すことが報告されている [20, 21]。次に図の右軸に示す $\Delta T (= T_{c,\text{onset}} - T_{c,\text{zero}})$ に着目すると最大 $T_{c,\text{zero}}$ を示す $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材は、 $\Delta T=0.5$ と遷移幅が狭いことが分かる。一方、低 T_A 及び高 T_A では遷移幅が $T_A=450^\circ\text{C}$ の線材に比べて広がっていることが分かる。最適ドーピングの $T_A=450^\circ\text{C}$ 線材に比べてオーバードーピング状態 ($T_A=300 \sim 400^\circ\text{C}$) 及びアンダードーピング状態 ($T_A=300 \sim 400^\circ\text{C}$) において遷移幅が広く傾向は、報告例の傾向と一致する [20, 21]。

1.3 節で述べたように銅酸化物系超伝導体 REBCO 線材は超伝導電流のキャリアである酸素量が増加するにつれて正方晶から斜方晶へと相転移し、 c 軸長が短くなることが知られている。そこで、 T_A が $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の超伝導特性に及ぼす影響を調べるために XRD 法による c 軸長の評価を行った。図 3.23(c) に T_A に対する $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の c 軸長を示す。ここで、 c 軸長の評価には $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の 00 l 面を用いて NR 関数で算出した。図より T_A の低下に伴い $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ の c 軸長は短くなっている。このことから、 T_A が低下するにつれて $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材のキャリア濃度は増加していると考えられる。次に $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材におけるキャリア濃度の T_A 依存性を詳しく調べるために Hall 測定によるキャリア濃度を算出した。図 3.23(d) に T_A に対する 300 K におけるキャリア濃度を示す。また、挿入図は各 T_A におけるキャリア濃度の温度依存性を示す。図より T_A の低下に伴い $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材のキャリア濃度が増加することが分かる。これらのキャリア濃度の値は最適ドーピング状態の YBCO 薄膜やオーバードーピング状態の Ca 置換した YBCO 薄膜のキャリア濃度の値とよく一致していることが分かる [22]。

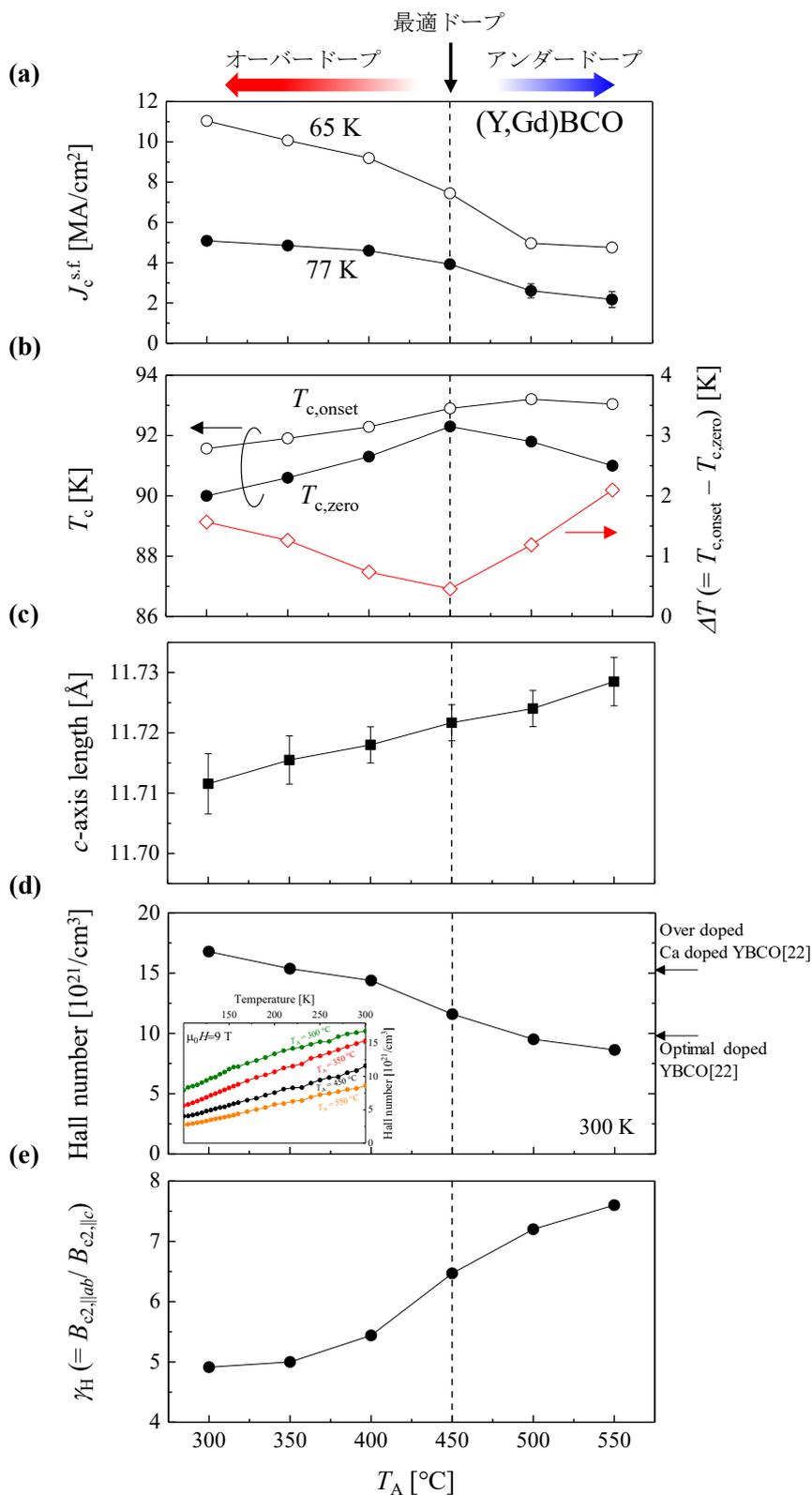


図 3.23 TFA-MOD 法で作製した(Y,Gd)BCO 線材の T_A に対する (a) $J_c^{s.f.}$, (b) T_c 及び ΔT , (c) c 軸長, (d) キャリア濃度, (e) 異方性パラメータ γ_H 特性.

REBCO 線材の異方的な結晶構造に由来する電氣的・磁氣的異方性を示す異方性パラメータは、キャリア濃度によって変わることが報告されている[23]。そこで、図 3.15 に示す $\mathbf{H}\parallel ab$ 及び $\mathbf{H}\parallel c$ における H_{c2} から異方性パラメータ $\gamma_H (= H_{c2,\parallel c}/H_{c2,\parallel ab})$ を算出した。図に示すように低い T_A ほど γ_H の値は小さくなっていることがわかる。これは、キャリアである酸素量の増加に伴い c 軸長が短くなったことによる結晶構造の異方性の低下によるものと考えられる。

以上をまとめると T_A が低下するにつれて (Y,Gd)BCO 線材のキャリア濃度は増加し、 $J_c^{s.f.}$ の向上、異方性パラメータ γ_H が小さくなることが分かった。一方、 $T_{c,zero}$ においては $T_A=450$ °C 線材で最大 $T_{c,zero}$ を示し、 $T_A=400$ °C 以下の線材ではオーバードープ状態、 $T_A=500$ °C 以上ではアンダードープ状態となり $T_{c,zero}$ が低下することが分かった。

3.5.4 酸素アニール温度が (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響

前項までは酸素アニール温度 (T_A) の違いが (Y,Gd)BCO 線材の自己磁場 J_c や $T_{c,zero}$ 等に及ぼす影響について検討し、 $T_A=450$ °C 線材で最大 $T_{c,zero}=92.3$ K を示すことを確認した。一方、 $J_c^{s.f.}$ においては T_A が低下するにつれて増加し、 $T_A=300$ °C 線材で最大 $J_c^{s.f.}=5.1$ MA/cm² (@ 77 K)、11 MA/cm² (@ 65 K) を示した。また、REBCO 線材の磁場応用上重要な異方性パラメータ γ_H では、 T_A が低下するにつれて小さくなることを確認した。本項では、これらの特性が磁場中 J_c 特性に及ぼす影響を詳しく調べるために T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の磁場中 J_c の検討を行う。なお、測定温度は 77 K 及び 65 K で行い c 軸方向に磁場を印加した。測定試料は、アンダードープ状態 ($T_A=500\sim 550$ °C) の (Y,Gd)BCO 線材を除く $T_A=300\sim 450$ °C で酸素アニール処理を行った線材を用いた。

図 3.24(a) に 77 K における T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場依存性を示す。図 3.24(a) より、 $\mu_0 H=5$ T の高磁場では $T_A=400$ °C 線材が最も高い磁場中 J_c を示した。一方、図 3.23 より $T_A=300$ °C 線材は高 $J_c^{s.f.}$ を示すにも関わらず図 3.24(a) より $\mu_0 H=5$ T の高磁場で低い磁場中 J_c を示した。これは図 3.23(a) より $T_A=300$ °C 線材は他の線材に比べて低い $T_{c,zero}$ を示したためと考えられる。一方、最適ドープ $T_A=450$ °C 線材は最大 $T_{c,zero}$ を示すにも関わらず、 $T_{c,zero}$ の低い $T_A=400$ °C に比べて低い磁場中 J_c を示した。

図 3.24(b) に $J_c/J_c^{s.f.}$ に対する $\mu_0 H/\mu_0 H_{irr}$ の依存性を示す。図より、 T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材はいずれも規格化した値は良く一致していることが分かる。更に、中磁場領域 ($\mu_0 H=0.1\sim 1$ T) における $J_c \propto H^\alpha$ の依存性から乗数 α を評価すると、 T_A に依存せず (Y,Gd)BCO 線材は $\alpha=0.71\sim 0.73$ と極めて近い値を示した。これより、 T_A の違いが (Y,Gd)BCO 線材の磁束ピンニング特性に影響を及ぼしていないことが確認された。一方、77 K における磁場中 J_c 特性において $T_A=400$ °C 線材が最適ドープ線材 ($T_A=450$ °C) に比べて高い磁場中 J_c を示したのは、 $T_{c,zero}$ や $J_c^{s.f.}$ の違いだけでなく異方性パラメータの違いが影響を与えていると考えられる。

図 3.25(a) に 65 K における T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場依存性を示す。図 3.23(a) より、最適ドープ状態の $T_A=450$ °C 線材は $J_c^{s.f.}$ が低いため図 3.25(a) に示すように 9 T までの測定磁場では最も低い J_c を示した。一方、図 3.23 に示すように $J_c^{s.f.}$ (@ 65 K) が高いほど

高い磁場中 J_c を示し、 $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材は 9 T までの測定磁場では最も高い J_c を示した。

図 3.25(b)に $J_c/J_c^{\text{s.f.}}$ に対する $\mu_0 H/\mu_0 H_{\text{irr}}$ の依存性を示す。図に示すようにいずれの T_A における線材の規格化した値はよく一致していることが分かる。更に、 $J_c \propto H^{-\alpha}$ の依存性から乗数 α を評価すると、 T_A の違いに関係なく (Y,Gd)BCO 線材は $\alpha = 0.64 \sim 0.67$ と極めて近い値を示した。これより、65 K における (Y,Gd)BCO 線材の磁束ピンニング特性は T_A の違いによる影響はほぼなく、オーバードープ線材 ($T_A = 300^\circ\text{C}$) が最適ドープ線材 ($T_A = 450^\circ\text{C}$) に比べて高い磁場中 J_c を示したのはキャリア濃度増加に伴う $J_c^{\text{s.f.}}$ の増加に起因していると考えられる。

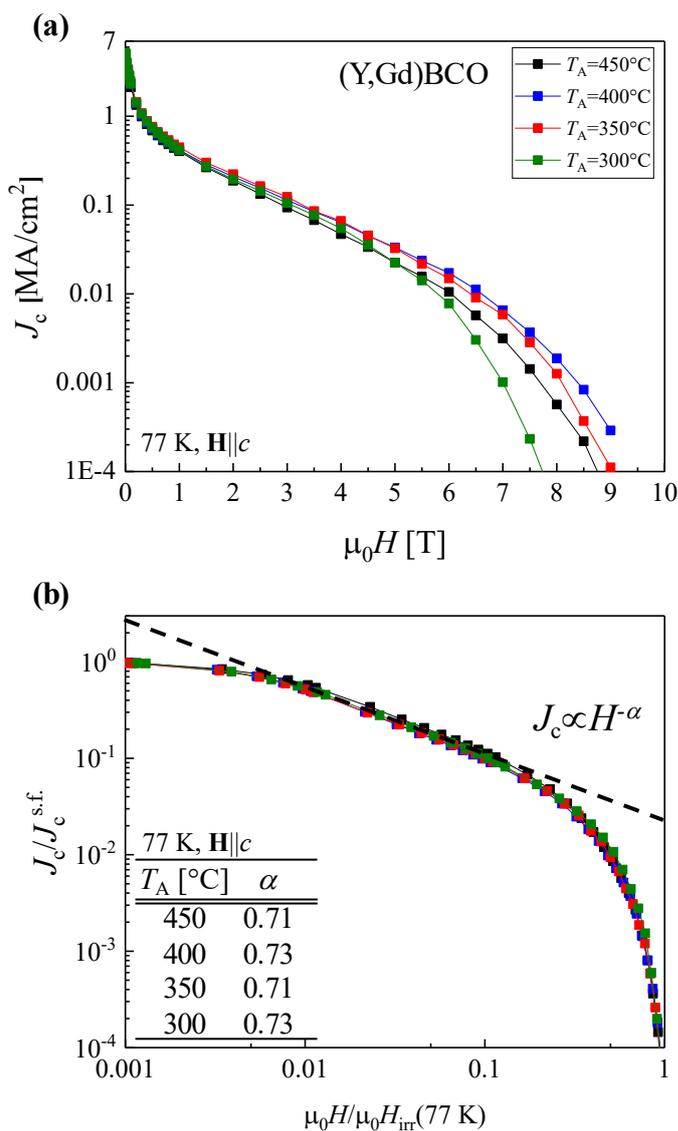


図 3.24 T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の 77 K, $\mathbf{H}||c$ における (a) J_c の磁場依存性及び (b) $J_c/J_c^{\text{s.f.}}$ の $\mu_0 H/\mu_0 H_{\text{irr}}$ 依存性。

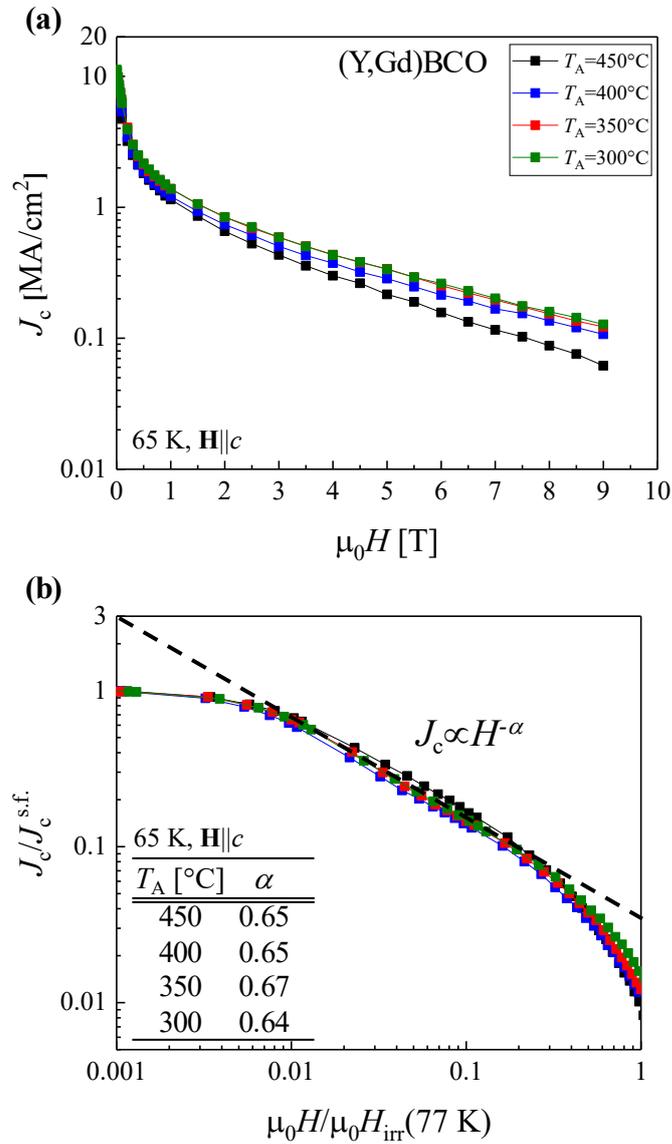


図 3.25 T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の 65 K, $\mathbf{H} \parallel c$ における (a) J_c の磁場依存性及び (b) $J_c/J_c^{\text{s.f.}}$ の $\mu_0 H/\mu_0 H_{\text{irr}}$ 依存性.

3.5.5 酸素アニール温度が $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の J_c の磁場印加角度磁場依存性に及ぼす影響

前項までに酸素アニール温度(T_A)の異なる $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁場中 J_c の評価を行い、77 K と 65 K とで磁場中 J_c 特性が異なることが確認された。一般的に、超伝導線材のソレノイドコイル利用の場合では設計上コイル端部では様々な角度で磁場が印加するため J_c の磁場印加角度依存性における J_c の最小値向上がコイル設計上重要である。そこで、 $\mathbf{H}\parallel c$ において異なる磁場中 J_c 特性を示した様々な T_A の $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の J_c の磁場印加角度依存性を評価した。

図 3.26(a)、(b)、(c)及び(d)に 77 K における $\mu_0 H = 0.5$ 、1、3 及び 5 T での T_A の異なる $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。ここで、図中における $\theta=0^\circ$ は c 軸方向平行に磁場を印加した場合、 $\theta=90^\circ$ は ab 面方向(面内方向)平行に磁場を印加した場合を示す。挿入図には $\theta=0\sim 60^\circ$ における J_c の磁場印加角度依存性の拡大を示す。図 3.26 より、いずれの線材においても 1 T 以上の磁場では J_c の最小値($J_{c,\min}$)は $\mathbf{H}\parallel c$ ではなく $\theta=10\sim 45^\circ$ の範囲であることが確認できる。図 3.26 の $J_{c,\min}$ の T_A 依存性より、最適ドープの $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は他の線材に比べていずれの磁場においても $J_{c,\min}$ が低いことが分かる。一方、オーバードープの $T_A = 350^\circ\text{C}$ の線材はすべての磁場において $J_{c,\min}$ が他の線材に比べて高いことが確認された。この $J_{c,\min}$ の違いは T_A によるキャリア濃度の違いに起因した $J_c^{s.f.}$ 、 $T_{c,\text{zero}}$ 及び異方性パラメータ γ_H の違いが影響していると考えられる。図 3.21(a)、(b)、(c)及び(d)に 65 K における $\mu_0 H = 3$ 、5、7 及び 9 T での T_A の異なる $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。図 3.21 より、いずれの線材においても 3 T 以上の磁場では J_c の最小値($J_{c,\min}$)は $\mathbf{H}\parallel c$ ではなく $\theta=10\sim 45^\circ$ の範囲であることが確認できる。図 3.21 の $J_{c,\min}$ の T_A 依存性より、77 K 同様に最適ドープの $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は他の線材に比べていずれの磁場においても $J_{c,\min}$ が低いことが分かる。一方、77 K と異なりオーバードープの $T_A = 300^\circ\text{C}$ の線材がいずれの測定磁場で高い $J_{c,\min}$ を示すことが確認された。オーバードープ線材($T_A = 300^\circ\text{C}$)が最適ドープ線材($T_A = 450^\circ\text{C}$)に比べて高い $J_{c,\min}$ を示したのはキャリア濃度増加による $J_c^{s.f.}$ の増加に大きく起因していると考えられる。

測定環境の違いによって、 T_A によるキャリア濃度制御した $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材は異なる磁場中 J_c 特性を示すことが確認された。77 K においては、オーバードープ $T_A = 350^\circ\text{C}$ の線材が最も高い磁場中 J_c 特性を示した。一方、65 K においては、 $J_c^{s.f.}$ の最も高いオーバードープ $T_A = 300^\circ\text{C}$ の線材が最も高い磁場中 J_c 特性を示した。これより、いずれの測定温度においても最適ドープ線材に比べてオーバードープ線材が高い磁場中 J_c 特性を示すことが明らかになった。

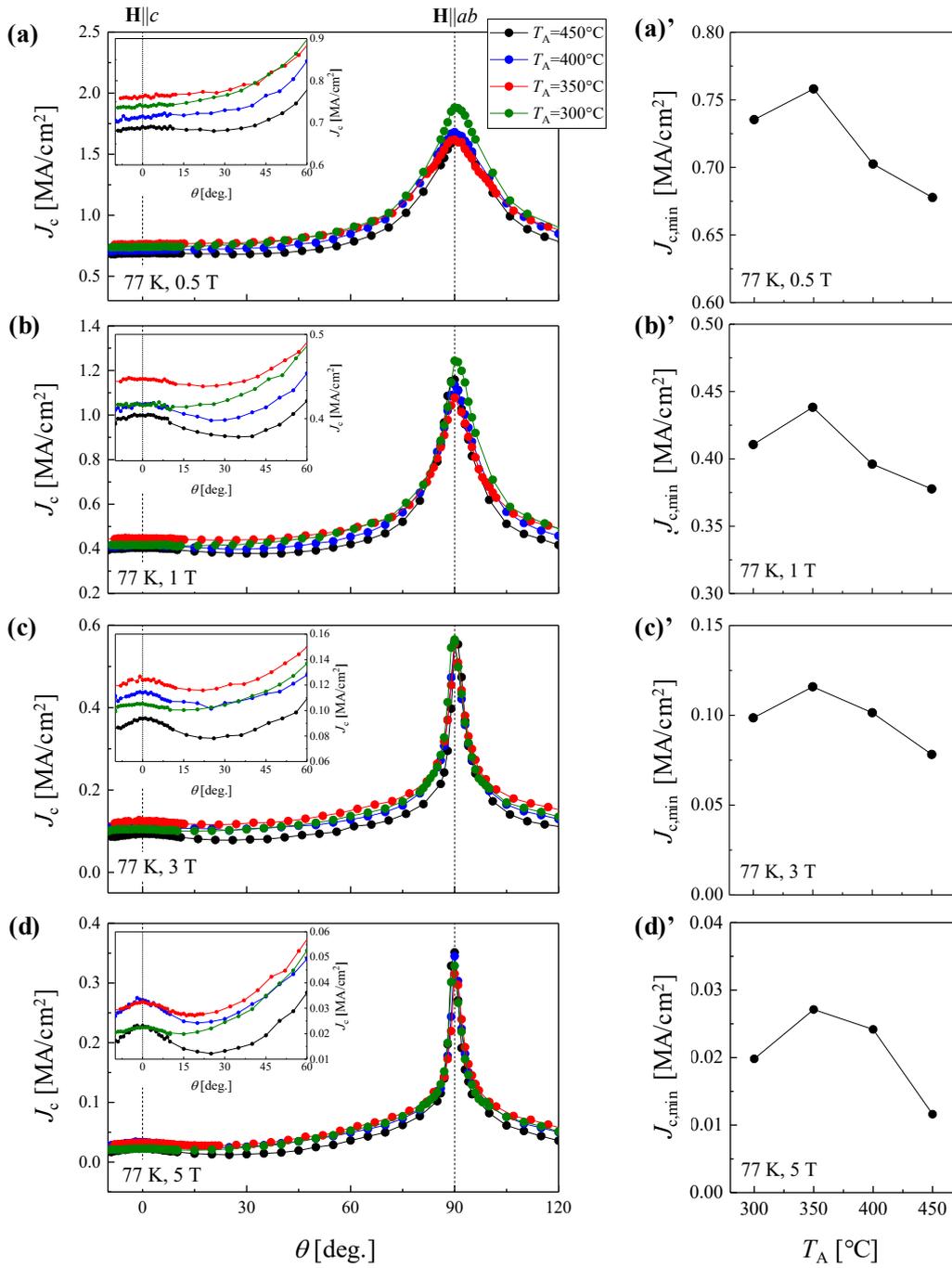


図 3.26 77 K, 各磁場における T_A の異なる(Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場印加角度依存性.

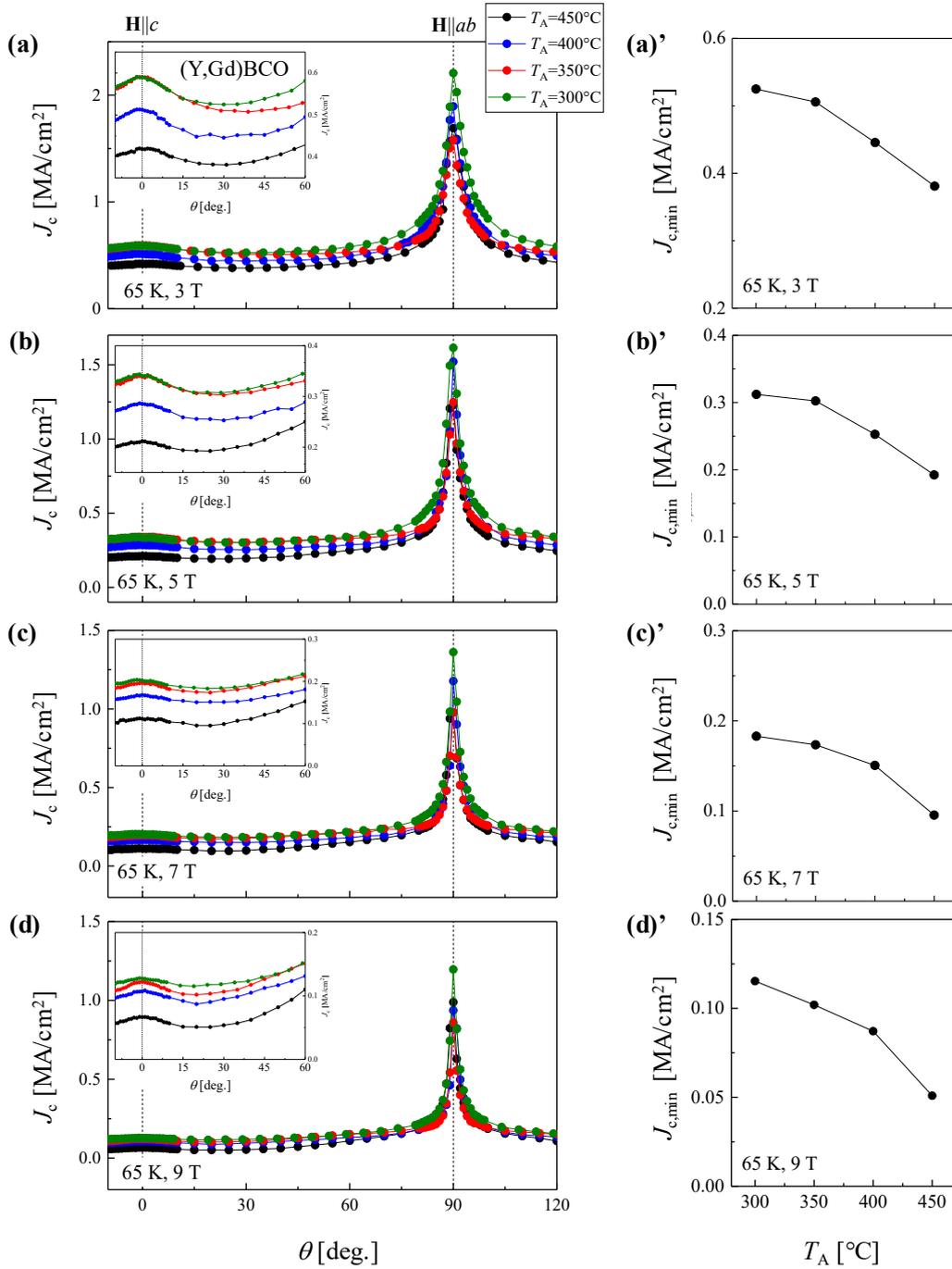


図 3.27 65 K, 各磁場における T_A の異なる (Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場印加角度依存性.

3.5.6 酸素アニール温度が(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の磁場中 J_c に及ぼす影響に関する考察

図 3.24 に示すように測定温度が 77 K, $\mathbf{H}||c$ において、最適ドープ($T_A = 450^\circ\text{C}$)線材は $J_c^{s.f.}$ が低いためにオーバードープ状態の $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材に比べて低、中磁場領域では低い J_c を示すが、 $T_{c,zero}$ が高いため高磁場では J_c が上回ることが分かった。一方、図 3.25 に示すように測定温度が 65 K においては、最適ドープ状態の $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は $J_c^{s.f.}$ が低いためにオーバードープ状態の $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材と比べて測定磁場範囲内では低い J_c を示すことが分かった。このように測定温度の違いによって磁場中 J_c の振る舞いが測定温度によって異なる。そこで本項では、測定温度の違いが酸素アニール温度の異なる(Y,Gd)BCO 線材の磁場中 J_c に及ぼす影響について考察する。

図 3.28 に実験結果をもとに異なるキャリア濃度の $\mathbf{H}||c$ における不可逆磁場、77 K 及び 65 K における J_c の磁場依存性を示す。図 3.28(b)より、オーバードープ線材は高磁場で最適ドープ線材に比べて低い J_c を示すことが確認できる。これは、図 3.28(a)に示すようにオーバードープ線材は最適ドープ線材に比べて不可逆磁場が低い故に、不可逆磁場近傍で急激な J_c を示したと考えられる。一方、アンダードープ線材はすべての磁場で最適ドープ線材に比べて低い J_c を示すことが確認できる。これは図 3.28(a)に示すように低い $J_c^{s.f.}$ に加えて不可逆磁場が低いためすべての磁場で低い J_c を示したと考えられる。図 3.28(c)より、65 K における磁場中 J_c の振る舞いは 77 K と異なることが分かる。図 3.28(c)より、高い $J_c^{s.f.}$ を有するオーバードープ線材は最適ドープ線材に比べて測定磁場範囲内では高い磁場中 J_c を示している。これは、65 K における不可逆磁場が高いために測定磁場範囲内では不可逆磁場の影響はほとんどないと考えられる。

以上の結果より、キャリア濃度の異なる(Y,Gd)BCO 線材の測定温度の違いによる異なる磁場中 J_c の振る舞いは、 $J_c^{s.f.}$ や $T_{c,zero}$ の影響だけでなく不可逆磁場の影響を受けていると考えられる。

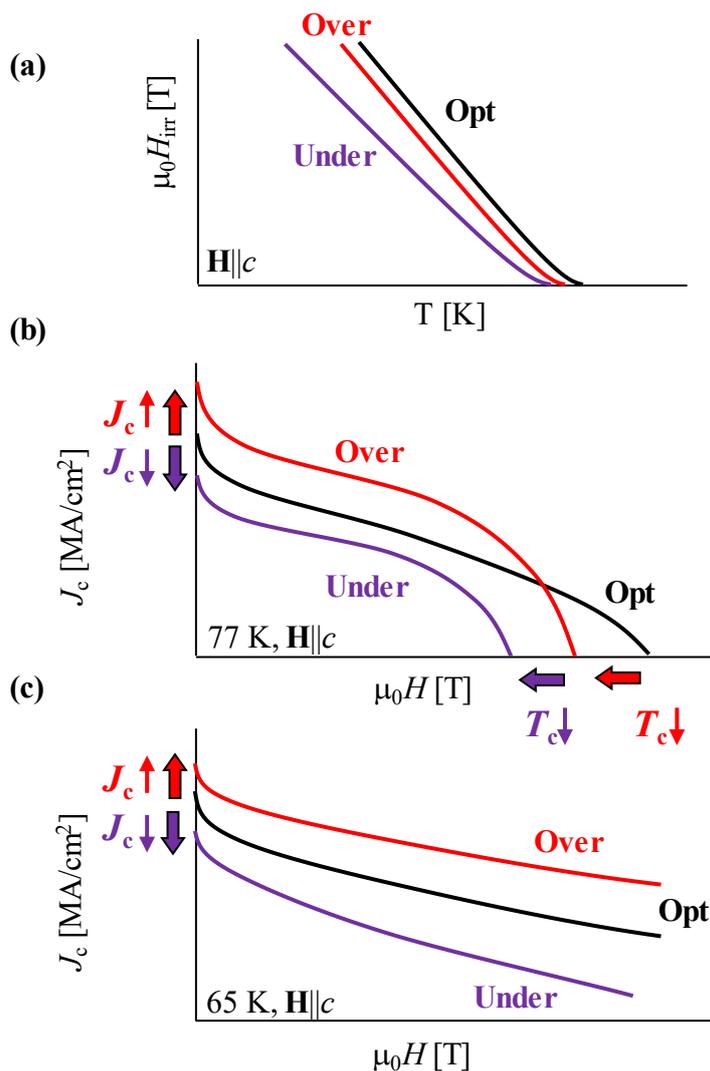


図 3.28 キャリア濃度の異なる(Y,Gd)BCO 線材の $\mathbf{H}\parallel c$ における(a) $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の温度依存性, (b)77 K 及び(b)65 K における J_c の磁場依存性.

3.5.7 酸素アニール温度が(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の J_c の磁場印加角度依存性に及ぼす影響に関する考察

T_A によってキャリア濃度の異なる(Y,Gd)BCO 線材は異なる磁場中 J_c 特性を示すことが分かった。そこで本項では T_A の異なる(Y,Gd)BCO 線材の異方性パラメータが J_c の磁場印加角度依存性に及ぼす影響について検討する。

図 3.29(a)及び(b)に示すように(Y,Gd)BCO 線材の異方性パラメータに起因する J_c ($J_{c,\text{matrix}}$) と積層欠陥や双晶欠陥などのナチュラル欠陥が磁束ピンニング点に起因する J_c ($J_{c,\text{nat}}$) と分けられることが出来る。実験結果から得られた J_c ($J_{c,\text{exp}}$) は二乗平均を用いると

$$J_{c,\text{exp}} = \sqrt{(J_{c,\text{nat}})^2 + (J_{c,\text{matrix}})^2} \quad (3.8)$$

と表すことができる。ここで、(3.6)式から J_c の磁場依存性は

$$J_c \propto \alpha \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\beta \quad (3.9)$$

で表される。この時の B_{c2} の角度依存性は異方性パラメータ γ_H を用いて

$$B_{c2}(\theta) = \varepsilon(\theta)^{-1} B_{c2}(0) = \left(\cos^2(\theta) + \gamma_H^{-2} \sin^2(\theta)\right)^{-0.5} B_{c2}(0) \quad (3.10)$$

と表される。ここで、 $\theta = 0^\circ$ は c 軸方向に磁場を印加したときの角度である。 $J_{c,\text{matrix}}$ は(3.9)式を用いて実験結果のデータにフィットするように任意のパラメータ α 、 β を用いて求めた。ここで、フィットさせる角度は $\theta = 30 \sim 60^\circ$ の範囲で行った。異方性パラメータ γ_H は図 3.23 に示す実験結果を用いた。

図 3.30(a) に 77 K、5 T における最適ドーピング及びオーバードーピング線材の $J_{c,\text{exp}}$ の磁場印加角度依存性を示す。図 3.30(a) より、 $\mathbf{H} \parallel c$ において最適ドーピングとオーバードーピング線材は同程度の J_c を示しているにもかかわらず、 $J_{c,\text{min}}$ は最適ドーピング線材に比べてオーバードーピング線材が高いことが分かる。図 3.30(b) に(3.9)式から求めた $J_{c,\text{matrix}}$ の磁場印加角度依存性を示す。この時の $J_{c,\text{matrix}}(\text{Over})$ 及び $J_{c,\text{matrix}}(\text{Opt})$ を用いて(3.8)式からそれぞれの $J_{c,\text{nat}}$ の磁場印加角度依存性を図 3.30(c) に示す。図より、 $J_{c,\text{nat}}(\text{Over})$ 及び $J_{c,\text{nat}}(\text{Opt})$ はすべての角度で同程度の値を示していることが分かる。キャリア濃度の異なる線材の磁束ピンニング特性は、キャリア濃度の違いによる影響はないと考えられる。また、最適ドーピング線材に比べてオーバードーピング線材の磁場中 J_c の異方性が小さくなったのは、キャリア濃度の増加に伴う異方性パラメータが小さくなったと考えられる。

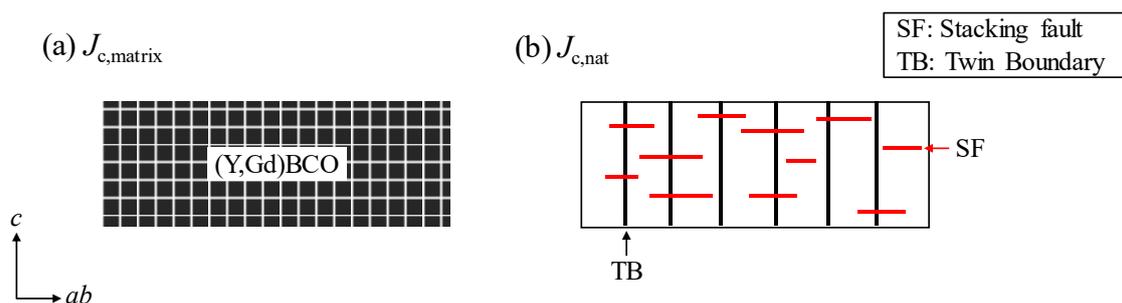


図 3.29 (a)異方性パラメータ γ_H が寄与する $J_{c,\text{matrix}}$ 、(b)ナチュラル欠陥である磁束ピンニング点が寄与する $J_{c,\text{nat}}$ における線材断面概略図。

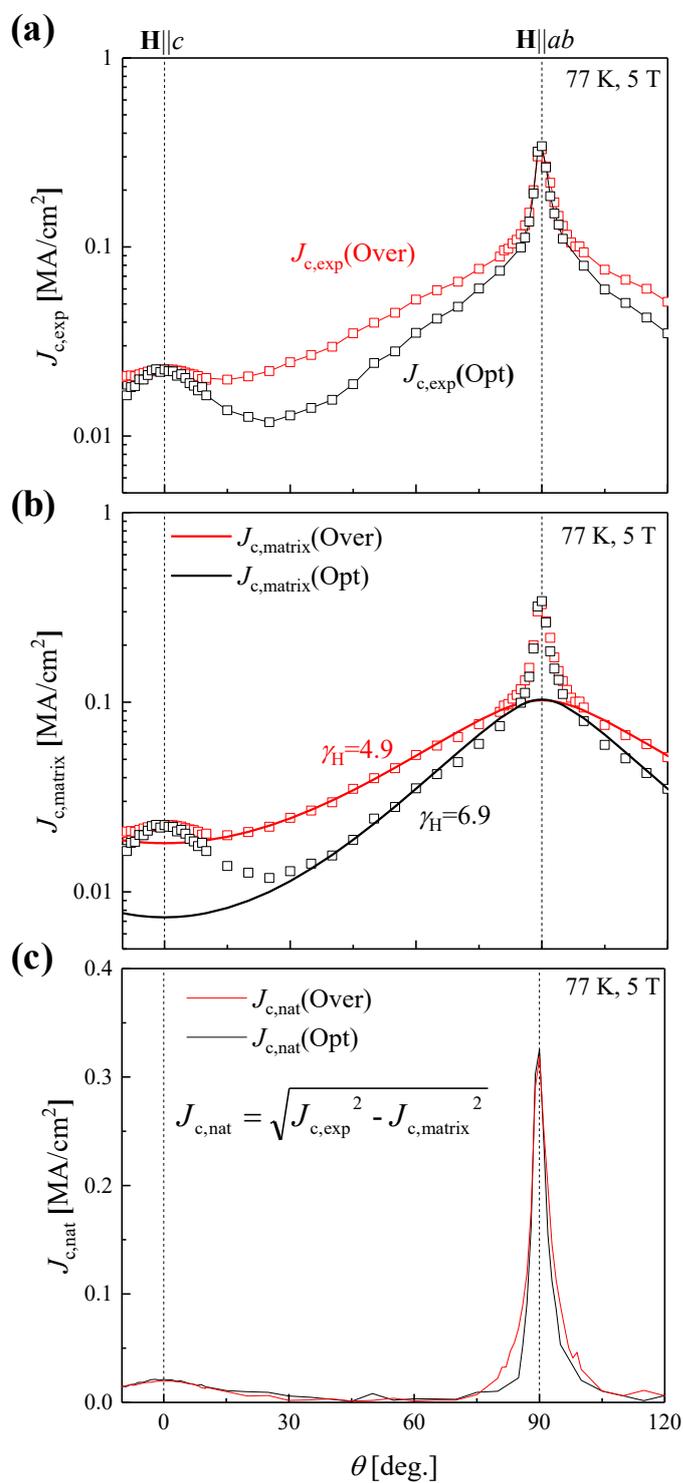


図 3.30 オーバードープ及び最適ドープ(Y,Gd)BCO 線材の 77 K, 5 T における (a) $J_{c,exp}$, (b) $J_{c,matrix}$ 及び (c) $J_{c,nat}$ の磁場印加角度依存性.

3.6 まとめ

本章では、TFA-MOD 法による REBCO 超伝導線材の実用化に向けて、①作製条件の違いが TFA-MOD 法で作製した YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響、② CeO_2 バッファ層の面内配向性が(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響、③酸素アニール温度(T_A)によるキャリア制御が(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中 J_c 特性に及ぼす影響について検討した。

- 1) XRD 測定により、Y の一部を他の RE (=Gd もしくは Sm) に置換した(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材における最適作製条件は異なることが明らかになった。YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材の $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する c 軸配向性を評価した結果、低 T_{max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域、高 T_{max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域においていずれの REBCO 線材において低い c 軸配向性を示すことを確認した。
- 2) 低 T_{max} 及び高 $P(\text{O}_2)$ 領域における低い c 軸配向性は、 a 軸配向相の増加によることが明らかになった。 a 軸配向相混在温度領域は、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材は比較的同じ傾向であることが確認された。一方、(Y,Sm)BCO 線材における a 軸配向相混在温度領域は YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて約 50°C 高い温度まで確認された。
- 3) 高 T_{max} 及び低 $P(\text{O}_2)$ 領域における c 軸配向性は、 BaCeO_3 相の増加によることが明らかになった。 BaCeO_3 相混在温度領域は、YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線と異なる REBCO 材料においてもほぼ同程度の T_{max} 及び $P(\text{O}_2)$ 領域であることが確認された。
- 4) $P(\text{O}_2)$ - T_{max} 状態図に対する 77 K における YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線の $J_c^{\text{s.f.}}$ を評価した結果、(Y,Sm)BCO 線材は a 軸配向相混在温度領域が高いため最適作製条件($J_c^{\text{s.f.}}$ が 3.0 MA/cm^2 以上の領域)が狭いことを確認した。一方、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材は、 c 軸配向領域が同じにも関わらず最適作製条件が YBCO 線材に比べて(Y,Gd)BCO 線材が広いことが確認された。
- 5) REBCO 材料の違いによる最適作製条件($J_c^{\text{s.f.}}$ が 3.0 MA/cm^2 以上の領域)の違いを調べるために臨界温度 $T_{\text{c,zero}}$ を評価した結果、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて高い $T_{\text{c,zero}}$ を示すことを確認した。この結果から、 $T_{\text{c,zero}}$ と $J_c^{\text{s.f.}}$ の関係を調べた結果、 $T_{\text{c,zero}}$ の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ が増加することが明らかになった。よって、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて同程度の c 軸配向領域を示すにも関わらず広い最適作製条件を示したのは $T_{\text{c,zero}}$ の増加による高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示すことが明らかになった。

- 6) YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材における J_c の磁場依存性を評価した結果、高い $J_c^{s.f.}$ を示す(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて 77 K においてあらゆる磁場で高い J_c を示すことが確認された。これは、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて高い $T_{c,zero}$ を有するため不可逆磁場が向上したことに起因すると考えられる。
- 7) YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材における磁束ピンニング特性を評価した結果、ナチュラル欠陥である積層欠陥などによる磁束ピンニング点の違いはないことが確認された。このことより、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて高い磁場中 J_c を示したのは、 $T_{c,zero}$ 向上に起因した不可逆磁場の増加によると考えられる。よって、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて長尺線材の材料としてだけでなく磁場中応用であるマグネット応用に期待できる。
- 8) CeO₂ バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{CeO_2}$)が小さくなるにつれて(Y,Gd)BCO 線材の結晶粒界が改善し、 $J_c^{s.f.}$ が向上することを明らかにした。高配向 CeO₂ バッファ層($\Delta\phi_{CeO_2} = 2^\circ$)を有する金属基板を用いた TFA-MOD 法(Y,Gd)BCO 線材は 77 K において $J_c^{s.f.} = 5.1$ MA/cm² と高い値を示す。また、成長様式の異なる PLD 法で作製したバイクリスタル SrTiO₃ 単結晶基板上 YBCO 薄膜と同様の $J_c^{s.f.}$ の $\Delta\phi$ 依存性を示し、成長様式の違いによる $J_c^{s.f.}$ の $\Delta\phi$ 依存性は影響しないことが明らかになった。
- 9) (Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{CeO_2} = 2^\circ$)線材は(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{CeO_2} = 4^\circ$)線材に比べて 77 K において全ての磁場で高い磁場中 J_c 特性を示すことが明らかになった。一方、不可逆磁場の温度依存性を評価した結果、CeO₂ バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{CeO_2}$)の違いによる不可逆磁場への影響はなく、CeO₂ バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{CeO_2}$)の違いによる磁束ピンニング特性への影響はないことが明らかになった。
- 10) $\Delta\phi_{CeO_2}$ の異なる(Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場印加角度依存性を評価した結果、高配向 CeO₂ バッファ層を有する金属基板上(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{CeO_2} = 2^\circ$)線材は(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{CeO_2} = 4^\circ$)線材に比べて全ての磁場印加角度で高い磁場中 J_c 特性を示し、 $J_{c,min}$ は $\mu_0 H = 1, 3, 5$ T の順に $J_{c,min} = 0.53, 0.13, 0.04$ MA/cm² と(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{CeO_2} = 4^\circ$)線材に比べて約 1.3 倍と高い値を示すことを明らかにした。
- 11) T_A を変えることにより(Y,Gd)BCO 線材のキャリア濃度の影響を受け、 $\mu_0 H_{c2}$ に違いが確認された。一方、 $\mu_0 H_{c2}$ 及び $\mu_0 H_{irr}$ の傾きにおいて $\mathbf{H} \parallel ab$ では変わりがなく T_A に依存しないが、 $\mathbf{H} \parallel c$ では T_A の違いで傾きが違うことが分かった。

- 12) T_A の異なる(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場 J_c 特性を評価した結果、 T_A が低下するに伴い $J_c^{s.f.}$ が増加することが確認され、オーバードープの $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材は $J_c^{s.f.} = 5.1 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 11 MA/cm^2 (@ 65 K)を示した。一方、最適ドープの $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は最も高い $T_{c,zero} = 92.3 \text{ K}$ を示し、 $J_c^{s.f.}$ 特性は $J_c^{s.f.} = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 7.4 MA/cm^2 (@ 65 K)を示した。
- 13) T_A が低下するにつれて(Y,Gd)BCO 線材の c 軸長は短くなることが確認された。Hall 測定によるキャリア濃度の評価した結果、 T_A の低下に伴いキャリア濃度が増加することが明らかになった。 T_A の低い $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材は異方性パラメータ γ_H が最も小さい $\gamma_H = 4.9$ を示すことを明らかにした。一方、最適ドープの $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は $\gamma_H = 6.5$ と大きい値を示すことが分かった。
- 14) T_A の異なる(Y,Gd)BCO 線材の磁場中 J_c の評価した結果、 T_A の違いによる磁束ピンニング特性への影響はないことが確認された。 $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材に比べて 77 K において $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ まで高い磁場中 J_c を示したが、5 T 以上では $T_A = 450^\circ\text{C}$ は $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材を上回る J_c を示した。これは、オーバードープ状態による $T_{c,zero}$ の低下による $\mu_0 H_{irr}$ に起因すると考えられる。一方、65 K において $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材はあらゆる磁場で $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材に比べて高い J_c を示すことを明らかにした。
- 15) T_A の異なる(Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場印加角度を評価した結果、77 K においてはオーバードープ線材($T_A = 350^\circ\text{C}$)が最適ドープ線材($T_A = 450^\circ\text{C}$)に比べてあらゆる磁場で高い $J_{c,min}$ を示した。一方、65 K においてはオーバードープ線材($T_A = 300^\circ\text{C}$)があらゆる磁場で高い $J_{c,min}$ を示した。いずれの測定温度においてもオーバードープ線材が最適ドープ線材に比べて高い磁場中 J_c 特性を示すことを明らかにした。

参考文献

- [1] S. Kobayashi, "Advances in Bi-2223 wire for High Field Applications", presented at 13th European Conference on Applied Superconductivity, Geneva, Sept. 19, 2017.
- [2] K. Hayashi: J. Japan Inst. Metals **74** (2010) 394-403
- [3] Y. Shiohara, T. Taneda, and M. Yoshizumi: Japan. J. Appl. Phys. **51** (2007) 631.
- [4] 放射線医学総合研究所: プレリリース 「世界初の超伝導技術を用いた重粒子線がん治療用の回転ガントリーが完成-小型・軽量化に成功し、普及を目指す-」 (http://www.nirs.qst.go.jp/information/press/2016/01_08.html) (2017)
- [5] A. Ibi, H. Fukushima, Y Yamada, S. Miyata, R. Kuriki, K. Takahashi, and Y Shiohara: Supercond. Sci. and Technol. **21** (2008) 015019.
- [6] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [7] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L11.
- [8] K. Yamagiwa, and I. Hirabayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 452-457.
- [9] Y. Ichino, K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, and Y. Takai: IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 2735.
- [10] M. miura, M. Yoshizumi, Y. Sutoh, K. Nakaoka, S. Miyata, Y. Yamada, T. Izumi: physca C **468** (2008) 1643-1646.
- [11] K. Miyachi, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, Physica C **392-396** (2003)1261.
- [12] M.Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida J. Jpn. Ins. Metals **71** (2007) 999.
- [13] 徳永 義孝: 博士論文: 「トリフルオロ酢酸を用いた有機酸塩塗布熱分解法(TFA-MOD 法)による YBCO 超電導テープ線材の作製に関する研究」九州大学(2004).
- [14] T. Araki, T. Yuasa, H. Kurosaki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Iijima, and T. Saito: Supercond. Sci. Thechnol. **15** (2002) L1-L3.
- [15] M. Miura, B. Maiorov, S. A. Baily, N. Haberkorn, J. O. Willis, K. Marken, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Civale: Physical Review B **83** (2011) 184519.
- [16] R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More, and Goyal: Phys. Rev. B **79** (2009) 014515.
- [17] M. Sato, N. Niwa, M. Miura, K. Nakaoka, and T. Izumi: Teion kogaku **51** (2016) 32-37.
- [18] M. Sato, K. Agatsuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi: IEEE Trans. Appl. Supercond. **27** (2017) 16697934.

- [19] J. Shimoyama, S. Horii, K. Otszhi, and K. Kishio: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **689** (2002) 265.
- [20] E. F. Talantsev, S. C. Wimbush, N. M. Strickland, J. A. Xia, P. D. Souza, J. G. Storey, J. L. Tallon, B. Ingham, R. Knibbe, and N. J. Long: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 7200205.
- [21] E. F. Talantsev, N. M. Strickinand, S. C. Wimbush, J. G. Storey, J. L. Tallon, and N. J. Long: *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 242601.
- [22] H. Yakabe, M. Kosuge, J. Tsujino, Y. Shiohara, and N. Koshizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4754-4759.
- [23] J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Shimizu, S. Ueda, S. Horii, N. Chikumoto, and K. Kishio: *Journal of Low Temperature Physics* **131** (2003) 1043-1052.

第四章

サイズ及び密度制御した BaZrO₃ ナノ粒子導入 Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の超伝導特性

4.1 緒言

REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE = Rare Earth: REBCO)線材は、液体窒素の 77 K や過冷却液体窒素の 65 K でのマグネットコイルへの応用が期待されている。超伝導マグネットコイルの応用例として、SMES や発電機、MRI などが挙げられる。しかしながら、これらの超伝導線材利用には、現状、金属系超伝導体である NbTi や Nb₃Sn 線材が主である。これは、Nb₃Sn 線材などは REBCO 線材とは異なり超伝導線材への磁場印加方向に対する臨界電流密度(J_c)の異方性がなく高い磁場中 J_c 特性を有するためである。REBCO 超伝導線材をコイル応用する際、線材には一定方向の磁場が印加されるのではなく、様々な方向から磁場が印加される。ソレノイドコイルの場合、コイル端部の巻き付けた REBCO 線材の ab 面内方向に対して 30°方向に磁場が印加させることが報告されている[1]。そのため、 J_c の磁場印加角度(J_c - H - θ)における最小値の向上が、コイル設計するうえで重要な要素である。

REBCO 線材の磁場中 J_c の向上には、1.4.4 項で述べたように人工的に磁束ピンニング点を導入することが有効である。1次元ピンニング点として c 軸相関磁束ピンニング点である BaSnO₃ や BaZrO₃、BaHfO₃ ナノロッドは c 軸方向に有効な磁束ピンニング点であるため、 c 軸方向の J_c の向上に大きく寄与することが報告されている[2-7]。一方、3次元ピンニング点として、BaZrO₃ や BaNbO₃、BaSnO₃ ナノ粒子は形状が等方的であるためあらゆる磁場印加方向に対して有効な磁束ピンニング点として働くため、等方的な磁場中 J_c を示すことが報告されている[8-10]。これらの報告より、ナノ粒子状の磁束ピンニング点の REBCO 線材への導入が等方的な J_c - H - θ を得るには有効な手段であると考えられる。

第3章では TFA-MOD 法を用いて様々な REBCO 線材の超伝導特性を検討した結果、Y の一部を Gd に置換した Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7-δ}((Y,Gd)BCO)線材は YBCO 線材に比べて高い超伝導特性を示すことを確認した。また、酸素アニール温度による(Y,Gd)BCO 線材のキャリア制御を行い、オーバードープ状態の(Y,Gd)BCO 線材は最適ドープ線材に比べて高い磁場中超伝導特性を示すことを明らかにした。そこで本章では、(Y,Gd)BCO 線材のコイル応用を目的にナノ粒子導入し磁場中超伝導特性の向上を試みる。

TFA-MOD 法を用いて作製した(Y,Gd)BCO 線材にナノ粒子材料として BaMO₃ (M = Sn, Nb, Zr)ナノ粒子を導入することに成功しており、磁場中 J_c が向上することを報告している[8]。特に、BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材は BSO や BNO ナノ粒子導入線材に比べて等方的かつ高い磁場中 J_c を示すことが確認されている。これは BMO 添加量が同じとしても BZO ナノ粒子は、BSO や BNO ナノ粒子に比べて微細化及び高密度化していることが理由

である。この報告は、磁場中超伝導特性の向上には、磁束ピンニング点のサイズ及び密度の制御が重要であることを示唆している[8]。

そこで本章では、TFA-MOD 法を用いた(Y,Gd)BCO 線材のマグネット応用に向けた磁場中超伝導特性向上の更なる向上を目的に、磁束ピンニング点材料として BZO ナノ粒子を用いて、BZO 添加量の違いが BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響を検討する。

4.2 BaZrO_3 添加量の異なる (Y,Gd) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の作製

本研究で作製した BaZrO_3 ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の溶液塗布及び仮焼成条件はいずれも同じ条件で行った。溶液の塗布及び仮焼成を2回繰り返した。塗布溶液には BaZrO_3 添加量が 8~20 vol.%となるように調合された溶液を用いた。本焼成は図 4.1 に示す本焼成プロファイルを用いて BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材を作製した。本焼成における詳細なパラメータを表 4.1 に示す。図 4.2 に作製した(a)(Y,Gd)BCO 線材、(b)BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の断面構造図を示す。図 4.2(a)及び(b)に示すように、作製した線材の膜厚は $0.4\ \mu\text{m}$ である。作製した各線材の超伝導特性評価は、図 4.2(c)に示す形状で評価した。本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y_2O_3 ベッド層を導入した PLD- $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{ZrO}_7/\text{Hastelloy}$ 基板を用いて線材の作製を行った。 CeO_2 バッファ層の c 軸配向性 $\Delta\omega = 0.8^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi = 2.0^\circ$ である。

以後、本章では BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材を+BZO 線材、8 ~ 20 vol.% BZO 線材を+8 BZO、+12BZO、+16BZO、+20BZO と示す。

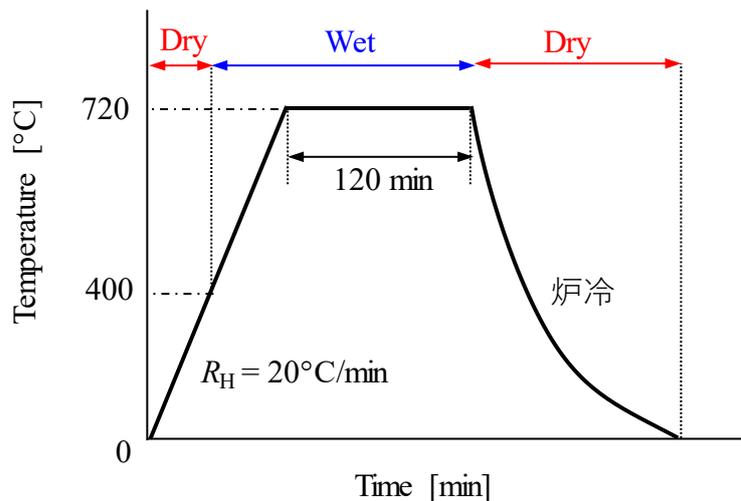


図 4.1 本焼成の焼成プロファイル.

表 4.1 本研究で作製した(Y,Gd)BCO 及び BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の本焼成条件.

材料	BaZrO ₃ 添加量 [vol. %]	d _{coat} [nm]	T _{max} [°C]	P _t [kPa]	P(O ₂) [kPa]	P(H ₂ O) [kPa]	V _g [L/min]
YBCO	無し	~200	720	101	0.027	10.1	1
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	8~20	~150	720	40	0.011	0.04	1

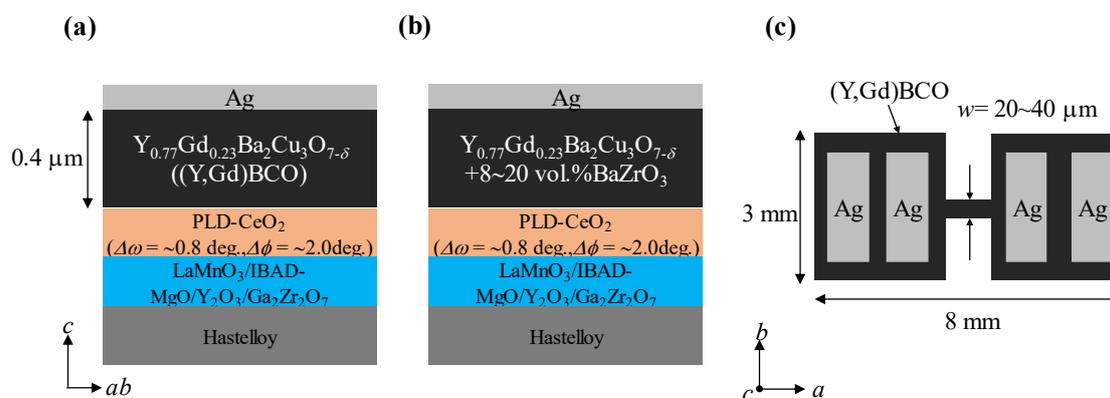


図 4.2 TFA-MOD 法で作製した(a)YBCO、(b)BZO 添加量の異なる BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の断面構造図、(c)四端子用測定試料の平面図.

4.2.1 BaZrO₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の結晶性及び微細構造

本項では、BZO 添加量の異なる+BZO 線材の結晶性に及ぼす影響を明らかにするために、結晶性を XRD 法により評価する。その後、BZO 添加量の違いによる BZO ナノ粒子のサイズ、密度の変化を明らかにするために透過型電子顕微鏡による微細構造観察を行う。

図 4.3 に+12BZO 線材及び+20BZO 線材の ω -2 θ 測定結果を示す。図より、いずれの BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材においても不純物や a 軸配向相などのピークは確認されず、(Y,Gd)BCO 相の 00 l 面のピークが確認できることから CeO₂ バッファ層上で c 軸配向していること確認された。これより、BZO ナノ粒子は(Y,Gd)BCO 層の 2 軸配向を妨げずに存在すると考えられる。次に、BZO 添加量の違いが+BZO 線材の c 軸配向性 $\Delta\omega$ 及び面内配向性 $\Delta\phi$ に及ぼす影響を調べる。

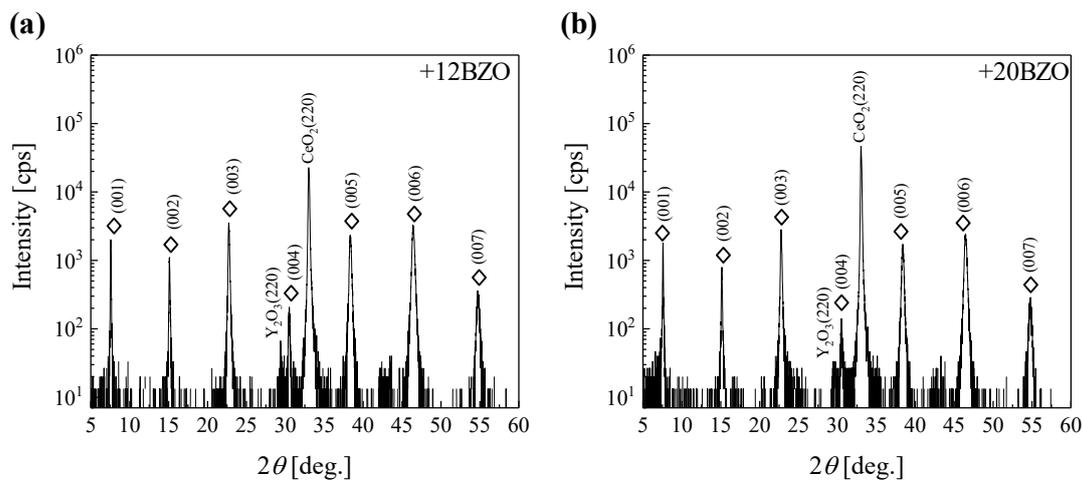


図 4.3 (a)+12BZO 線材及び(b)+20BZO 線材の 2θ - ω の測定結果.

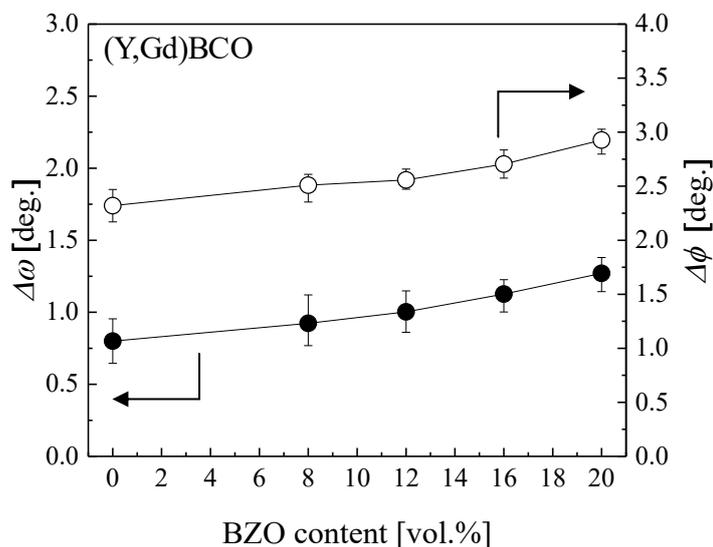


図 4.4 +BZO 線材の $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ の BZO 添加量依存性.

図 4.4 に BZO ナノ粒子の添加量に対する+BZO 線材の $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ を示す。図 4.4 より、+BZO 線材の $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ は (Y,Gd)BCO 線材に比べて、BZO 添加量の増加に伴い $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ が僅かに大きい値を示していることが分かる。この BZO 添加量の増加に伴う結晶性の低下は、図 4.5 に示す (Y,Gd)BCO 層と BZO ナノ粒子の関係を表す図で考えられる。図 4.5 の右図に示すように BZO ナノ粒子は、(Y,Gd)BCO の結晶軸に対してランダムに存在するインコヒーレントであることが報告されている[11]。そのため、ランダムに配向している BZO ナノ粒子を取り込む時、BZO 上の (Y,Gd)BCO 層は結晶性が低下していると考えられる。その結果、図 4.5 に示す結晶性低下領域が BZO 添加量の増加に伴い増加し、 $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ が増加したと考えられる。

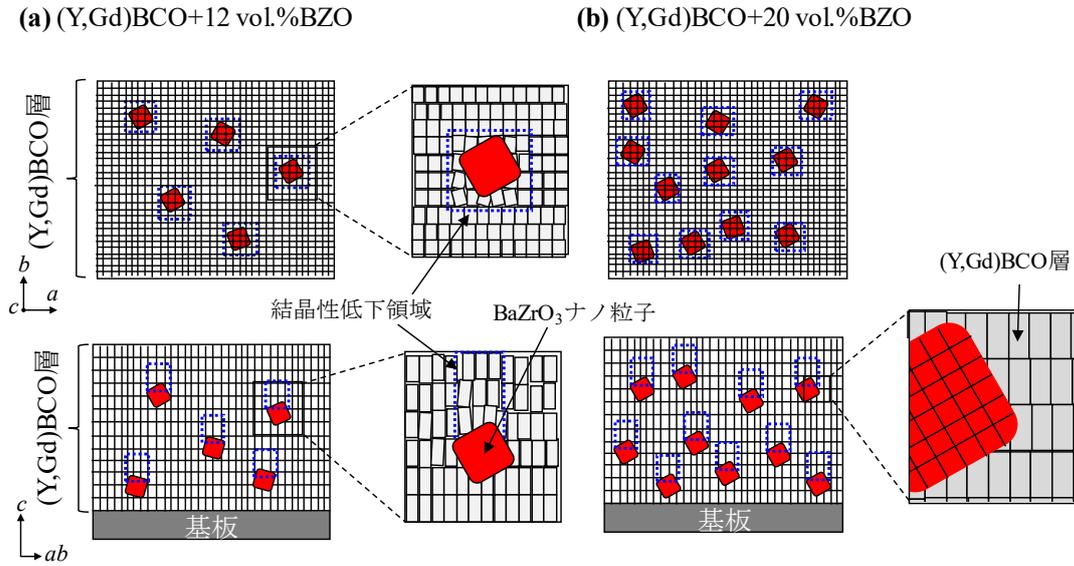


図 4.5 (a)低 BZO 添加量及び(b)高 BZO 添加量における+BZO 線材の結晶性低下のモデル図.

次に異なる BZO 添加量で作製した+BZO 線材における BZO ナノ粒子のサイズ及び密度が超伝導特性に及ぼす影響を調べるために、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法を用いて微細構造の評価を行った。図 4.6 に(a)+8BZO、(b)+12BZO 及び(c)+20BZO 線材の Zr 元素マップ及び各ナノ粒子のサイズ分布の関係を示す。Zr 元素マップのコントラストが濃い箇所は BZO ナノ粒子を示している。ここで、図 4.6(b)の縦軸は各ナノ粒子サイズの個数を総数で規格化した値である。図 4.6 より、BZO 添加量に関わらず BZO ナノ粒子は膜全体に存在していることが分かる。また、+8BZO 線材及び+12BZO 線材における BZO ナノ粒子は添加量の増加によるサイズ変化は確認されずナノ粒子の密度が増加していることが確認された。一方、図 4.6(c)より+20BZO 線材における BZO ナノ粒子はサイズが大きく密度が+12BZO 線材に比べ低いことが確認された。図 4.7 に+BZO 線材の BZO ナノ粒子の(a)直径サイズと(b)密度の BZO 添加量依存性を示す。図より、BZO 添加量が 12 vol.%までは BZO ナノ粒子のサイズが変化せず、ナノ粒子の密度が線形的に増加していることが分かる。一方、16 vol.%以上では BZO ナノ粒子の粗大化による密度の低下が確認できる。よって、BZO ナノ粒子のサイズ及び密度制御には BZO 添加量の最適化が重要であることが分かる。

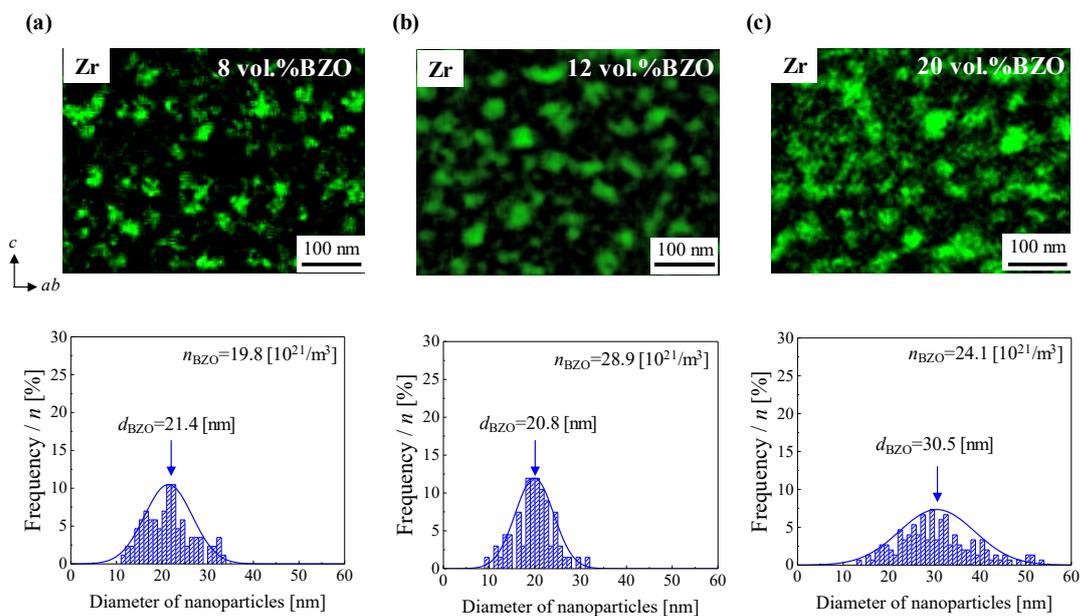


図 4.6 TFA-MOD 法で作製した (a)+8BZO 線材, (b)+12BZO 線材及び (c)+20BZO 線材の Zr 元素マップ及び BZO ナノ粒子のサイズ分布.

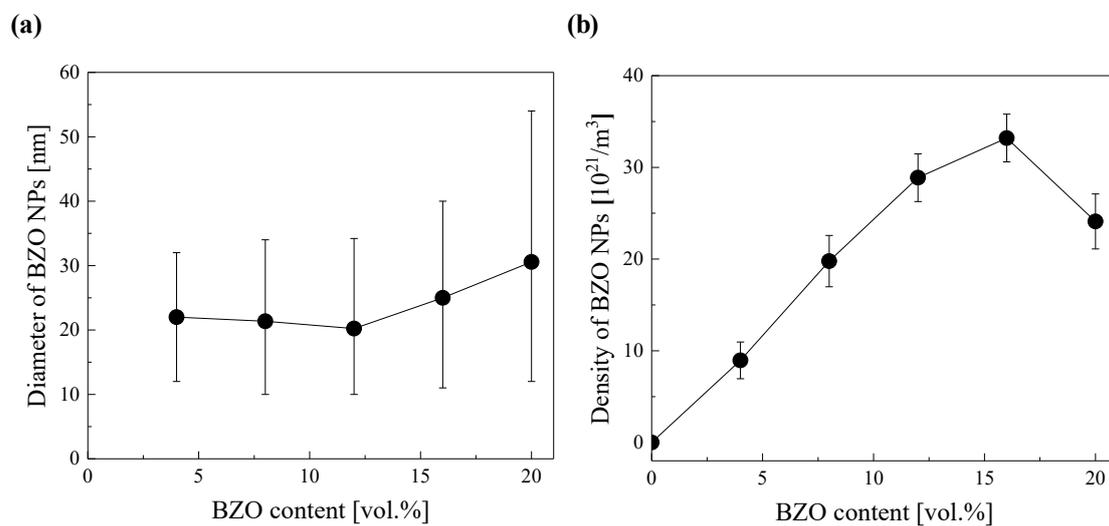


図 4.7 TFA-MOD 法で作製した+BZO 線材の BZO ナノ粒子の (a)平均直径, (b)密度の BZO 添加量依存性.

4.2.2 BaZrO₃ 添加量の異なる (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の臨界温度及び自己磁場 J_c 特性

前項では、+BZO 線材の BZO 添加量に対する (Y,Gd)BCO 層の結晶性、BZO ナノ粒子のサイズ及び密度を XRD 法及び微細構造観察を用いて評価し、結晶性、BZO ナノ粒子のサイズ及び密度が変化することが明らかになった。そこで本項では前項の結果を踏まえて、BZO 添加量の違いが +BZO 線材の超伝導特性に及ぼす影響を調べる。

図 4.8 に +BZO 線材の BZO 添加量に対する臨界温度 $T_{c,zero}$ を示す。図 4.8(a) に示すように BZO 添加量の増加に伴う $T_{c,zero}$ の変化は確認されない。図 4.8(a) の挿入図に +BZO 線材の $T_{c,zero}$ を (Y,Gd)BCO 線材の $T_{c,zero}$ で規格化した値の BZO 添加量依存性を示す。比較として PLD 法で作製した BZO ナノロッド導入 REBCO (PLD-BZO ナノロッド) 薄膜 [12] の $T_{c,zero}$ の値を示す。図 4.8(a) より、MOD 法で作製した +BZO 線材の $T_{c,zero}$ は BZO 添加量の違いによる影響がないことが分かる。一方、超伝導層の結晶面に対してコヒーレント成長している BZO ナノロッドを導入した PLD-BZO ナノロッド薄膜は、BZO より YBCO の c 軸長が伸長する。その結果、添加量の増加に伴い超伝導相の酸素量は低下し、それに伴い $T_{c,zero}$ が急激に低下する。

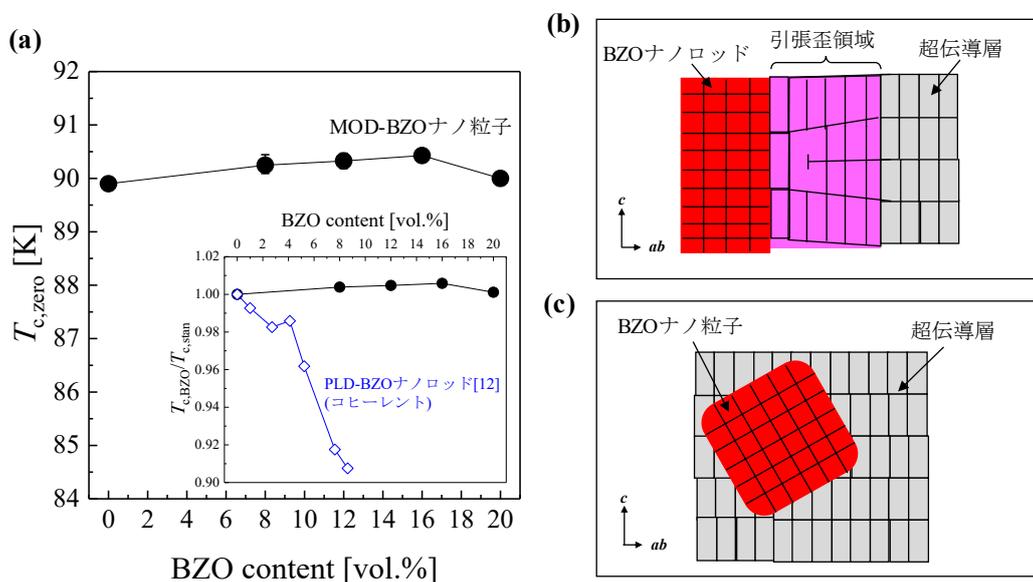


図 4.8 (a)TFA-MOD 法で作製した +BZO 線材の $T_{c,zero}$ の BZO 添加量依存性, (b)BZO ナノロッド(コヒーレント)と(c)BZO ナノ粒子(インコヒーレント)を有する超伝導層の引張歪領域の概略図. 図 4.8(a)の挿入図は $T_{c,BZO}/T_{c,stan}$ の BZO 添加量依存性 [12].

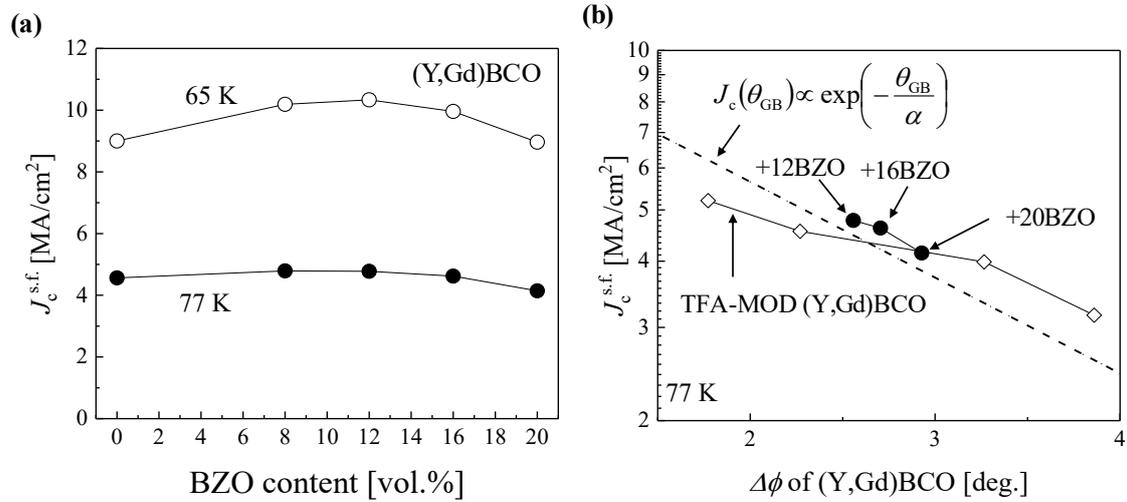


図 4.9 TFA-MOD 法で作製した+BZO 線材の(a)77 K 及び 65 K における $J_c^{s.f.}$, (b) $J_c^{s.f.}$ の (Y,Gd)BCO 層の $\Delta\phi$ 依存性 [13, 14].

次に BZO 添加量の違いが+BZO 線材の $J_c^{s.f.}$ に及ぼす影響を調べる。図 4.9(a) に+BZO 線材の 77 K 及び 65 K における $J_c^{s.f.}$ の BZO 添加量依存性を示す。図 4.9(a) より、77 K 及び 65 K において BZO 添加量が 12 vol % までは、 $J_c^{s.f.}$ が一定もしくは増加していることが分かる。+12BZO 線材は $J_c^{s.f.} = 4.78 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 10.3 MA/cm^2 (@ 65 K) で (Y,Gd)BCO 線材に比べて 1.05 倍、1.14 倍向上していることが分かる。これは、自己磁場では量子化磁束が一つの集団として運動するのではなく単体で振る舞っており、この単一量子化磁束を BZO ナノ粒子がピンニングすることで自己磁場においても J_c が向上したと考えられる。一方、BZO 添加量が 16 vol % 以上において $J_c^{s.f.}$ は BZO 添加量の増加に伴い低下していることが分かる。この $J_c^{s.f.}$ の低下は結晶性から説明できる。図 4.9(b) に 77 K における+BZO 線材の $J_c^{s.f.}$ の $\Delta\phi$ 依存性を示す。また、比較として CeO₂ パツファ層の面内配向性の異なる基板上に作製された TFA-MOD (Y,Gd)BCO 線材の $J_c^{s.f.}$ を示す [14]。一般的に c 軸方向の結晶粒傾角は面内方向 (ab 面方向) の結晶粒傾角に比べて J_c 特性に影響を及ぼさないことが報告されている [13]。図 4.9(b) より、12 vol % 以上の+BZO 線材を比較すると、 $J_c^{s.f.}$ と $\Delta\phi$ 依存性は TFA-MOD (Y,Gd)BCO 線材の $\Delta\phi$ 依存性と良く一致していることが分かる [14]。また、自己磁場における J_c の結晶粒角 (θ_{GB}) 依存性は

$$J_c(\theta_{GB}) \propto \exp\left(-\frac{\theta_{GB}}{\alpha}\right) \quad (4.1)$$

で表されており、図中の破線で示す傾向とよく一致している。

以上の結果より、TFA-MOD 法で作製した+BZO 線材は BZO ナノ粒子がインコヒーレントであるため $T_{c,zero}$ を変えず BZO ナノ粒子を導入することが出来るため BZO 添加量が 12 vol.% までは、 $J_c^{s.f.}$ が低下しないことが明らかになった。

4.2.3 BaZrO₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の磁場中 J_c 特性

前項では、BZO 添加量の違いが+BZO 線材の自己磁場 J_c 及び T_c に及ぼす影響について結晶性をもとに議論した。そこで、本項では前項までの結果を踏まえて BZO 添加量の違いが+BZO 線材の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響について検討する。

図 4.10 に BZO 添加量の異なる+BZO 線材の 77 K、H_{||c} における J_c の磁場依存性を示す。また、挿入図に J_c を J_c^{s,f} で規格化した磁場依存性を示す。図 4.10 より、+BZO 線材はすべての磁場領域で(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い磁場中 J_c を示している。図 4.10 の挿入図より、(Y,Gd)BCO 線材は中磁場領域(μ₀H = 0.1~1 T)において J_c ∝ H^{-α} の依存性を持って J_c が急激に低下している。一方、+BZO 線材は J_c ∝ H^{-α} の依存性に従わず非線形に J_c が低下していることが分かる。これは、BZO ナノ粒子が磁束ピンニング点として寄与していることを意味しており、他のナノ粒子導入 REBCO 薄膜[9]や鉄系超伝導薄膜においても同様の傾向が報告されている[15]。同様の結果は、図 4.11 に示すように 65 K においてもみられ+BZO 線材は J_c ∝ H^{-α} の依存性に従わず非線形に J_c が低下していることが分かる。

図 4.10 及び図 4.11 より、いずれの温度及び磁場領域において+12BZO 線材が最も高い磁場中 J_c を示すことが確認された。これは、超伝導相の結晶性や組成に影響を与えずに効果的な磁束ピンニング点である BZO ナノ粒子を高密度にしているためと考えられる。一方、+20BZO 線材は図 4.9(a)に示す J_c^{s,f} の低下と図 4.7(b)に示すピンニング力低下により他の+BZO 線材より磁場中 J_c が低いことが分かる。

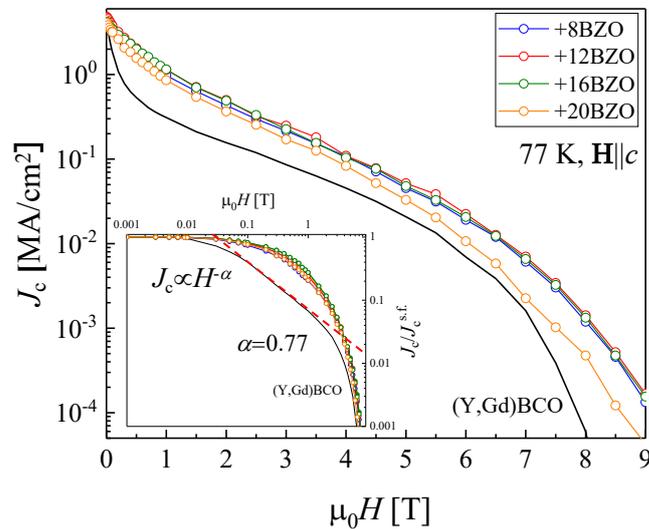


図 4.10 TFA-MOD 法で作製した BZO 添加量の異なる+BZO 線材の 77 K、H_{||c} における J_c の磁場依存性. 挿入図は J_c/J_c^{s,f} の磁場依存性.

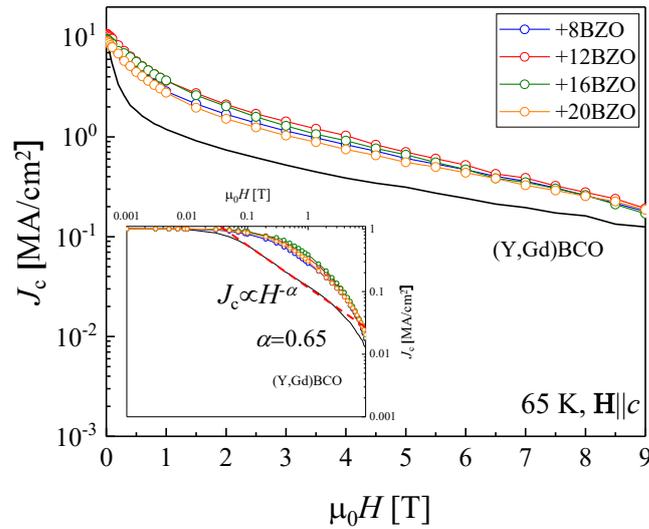


図 4.11 TFA-MOD 法で作製した BZO 添加量の異なる+BZO 線材の 65 K、 $\mathbf{H}||c$ における J_c の磁場依存性. 挿入図は $J_c/J_c^{s.f.}$ の磁場依存性.

4.2.4 BaZrO₃ 添加量の異なる (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性

前項では、77 K 及び 65 K の $\mathbf{H}||c$ における BZO 添加量の異なる+BZO 線材の磁場中 J_c について検討し、+12BZO 線材があらゆる磁場領域で高い磁場中 J_c 特性($\mathbf{H}||c$)を示すことが明らかになった。そこで本項では、コイル応用を目的に+BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性について検討する。

図 4.12(a)、(b)及び (c)に 77 K における $\mu_0 H = 1, 3$ 及び 5 T での BZO 添加量の異なる+BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。ここで、図中における $\theta = 0^\circ$ は c 軸方向平行に磁場を印加し、 $\theta = 90^\circ$ は ab 面方向(面内方向)平行に磁場を印加した場合を示す。挿入図には BZO 添加量の異なる+BZO 線材の J_c の最小値($J_{c,min}$)を示す。すべての線材において $\mathbf{H}||ab$ にピークが確認できる。これは、REBCO 線材作製時に自然に導入される積層欠陥が磁束ピンニングとして働いているためである。図 4.12(a)、(b)及び(c)より、全ての磁場において+12BZO 線材の $J_{c,min}$ は他の $\mu_0 H = 1, 3$ 及び 5 T の順に $J_{c,min} = 1.14, 0.25, 0.05$ MA/cm² と他の+BZO 線材に比べて高い値を示している。(Y,Gd)BCO 線材と比較すると $\mu_0 H = 1, 3$ 及び 5 T の順に約 3.7、3.1、2.9 倍となっており、BZO ナノ粒子があらゆる角度で効果的に磁束ピンニング点として働いていると考えられる。一方、+20BZO 線材においては、BZO ナノ粒子の粗大化によるナノ粒子密度の低下によって $J_c^{s.f.}$ の低下とピンニング低下により低い $J_{c,min}$ を示したと考えられる。

図 4.13(a)、(b)及び (c)に 65 K における $\mu_0 H = 3, 5$ 及び 7 T での BZO 添加量の異なる+BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。図 4.13(a)、(b)及び(c)より、全ての磁場において+12BZO 線材の $J_{c,min}$ は他の+BZO 線材に比べて高い値を示しており、 $\mu_0 H = 3, 5$ 及び 7 T の

順に $J_{c,\min} = 1.42, 0.69, 0.37 \text{ MA/cm}^2$ である。(Y,Gd)BCO 線材と比較すると、+12BZO 線材は $\mu_0 H = 3, 5$ 及び 7 T の順に $3.2, 2.4, 2.1$ 倍向上している。この向上率は、 77 K とほぼ同程度であることから、BZO ナノ粒子は 77 K 及び 65 K の温度範囲において効果的な磁束ピンニング点であると考えられる。

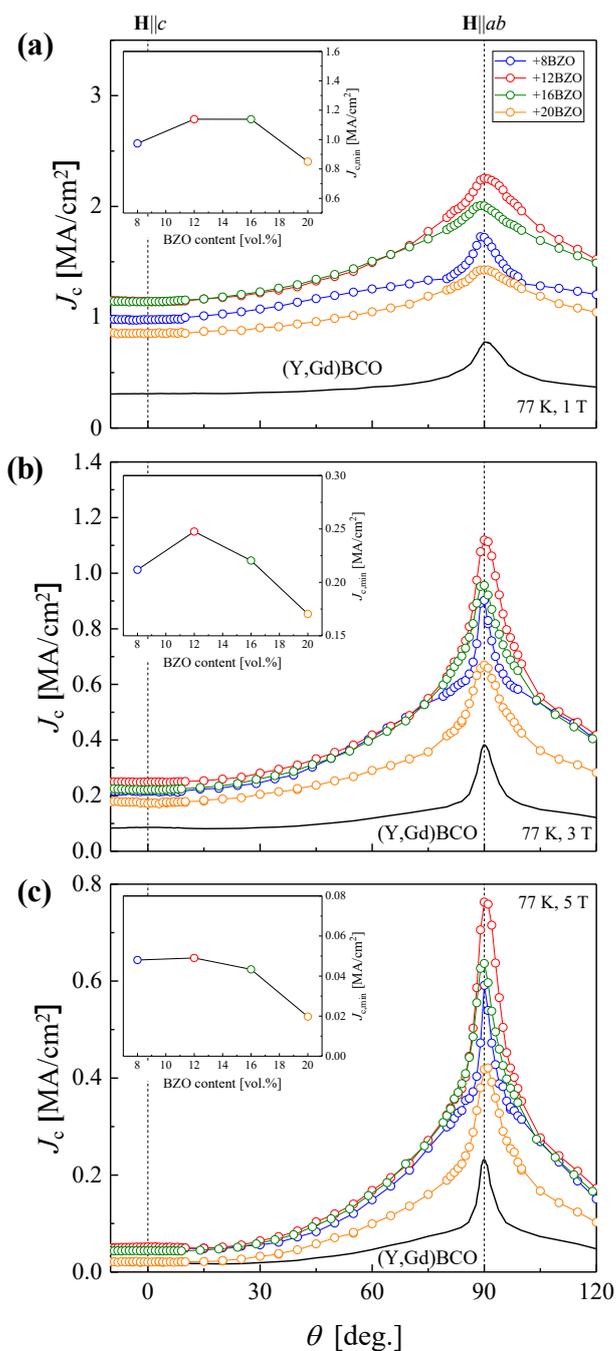


図 4.12 77 K 各磁場における BZO 添加量の異なる+BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性. 挿入図は各磁場における $J_{c,\min}$ の BZO 添加量依存性.

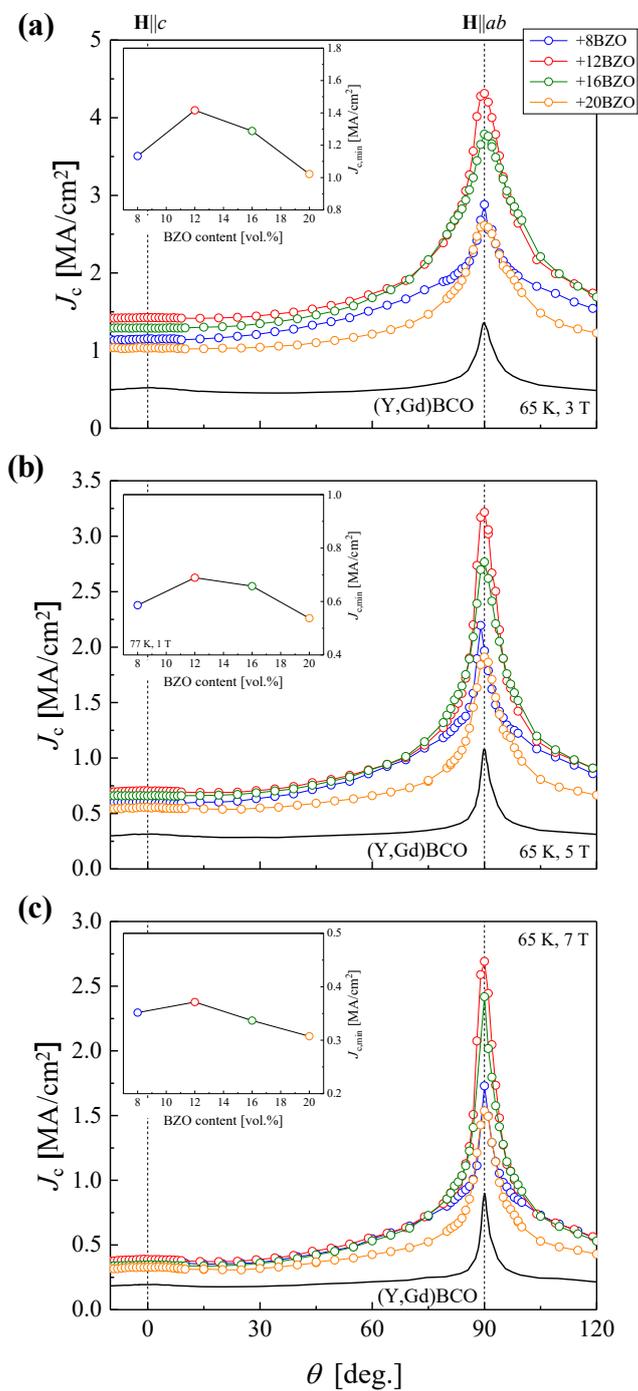


図 4.13 65 K 各磁場における BZO 添加量の異なる+BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性. 挿入図は各磁場における $J_{c,min}$ の BZO 添加量依存性.

4.2.5 BaZrO₃ 添加量の異なる(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の自己磁場及び磁場中 J_c 特性に及ぼす影響に関する考察

本項では、前項まで得られた結果をもとに BZO 添加量の違いが+BZO 線材の自己磁場及び磁場中超伝導特性に及ぼす影響に関して検討する。

図 4.14BZO 添加量の増加に対する(a)+BZO 線材の断面概略図、(b)超伝導体積(V_{super})、(c)BZO ナノ粒子密度、(d)77 K 及び 65 K における J_c^{s.f.}、(e)77 K 及び 65K、3T における J_{c,min} の BZO 添加量依存性を示す。図 4.14(d)及び(e)より、J_c^{s.f.}及び J_{c,min}において、BZO 添加量は 12 vol.%まで増加していることが分かる。これは、図 4.14(a)、(b)、(c)より、12 vol.%までは有効超伝導体積が低下したとしても超伝導相の結晶性に影響を与えずに BZO ナノ粒子サイズを変えずにナノ粒子密度を増加させることで自己磁場における単一量子化磁束のピンニングだけでなく磁場中において集団的に振る舞う量子化磁束をも効果的にピンニングしているためと考えられる。一方、16 vol.%以上 BZO 添加した場合、母相の結晶性の低下に加えて V_{super} の低下、BZO ナノ粒子の粗大化によるナノ粒子密度の減少によって自己磁場だけでなく磁場中 J_c を低下させたため、J_{c,min} も低下したと考えられる。

以上のことから、更なる磁場中超伝導特性の向上には、母相となる(Y,Gd)BCO 相の結晶性に影響を与えずにナノ粒子のサイズ及び密度を制御することが必要不可欠である。

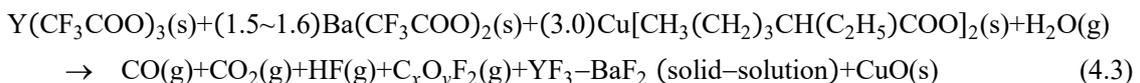
4.3 中間熱処理導入した BaZrO₃ ナノ粒子添加量の異なる(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の作製

磁場中超伝導特性の向上には母相である超伝導相の結晶性に影響を与えずに磁束ピンニング点であるナノ粒子のサイズ及び密度の制御が重要である。そこで本節では、TFA-MOD 法による BZO ナノ粒子の生成プロセスについて述べ、新たなナノ粒子微細化技術について検討する。

図 4.15(a)に仮焼成及び本焼成における焼成プロファイルの概略図、(b)①仮焼成後、②本焼成昇温 30 分後及び③本焼成後における EDS 元素マップ及び断面 TEM 像を示す[16]。ここで、図 4.15(a)と(b)に示す①、②及び③はそれぞれ対応している。以下に①、②及び③における状態を述べる。

① 仮焼成後

仮焼成後の膜における EDS 元素マップ及び断面 TEM 像より YBCO 相及び BZO ナノ粒子の形成は確認されない。この時の仮焼成後における生成物はフッ化イットリウムとフッ化バリウムの固溶体と銅酸化物であることが報告されている[17]。この時の YBCO の形成に寄与する反応式は



と表すことが出来る。ここで、反応式中の生成物及び発生するガスについての係数は記述していない。

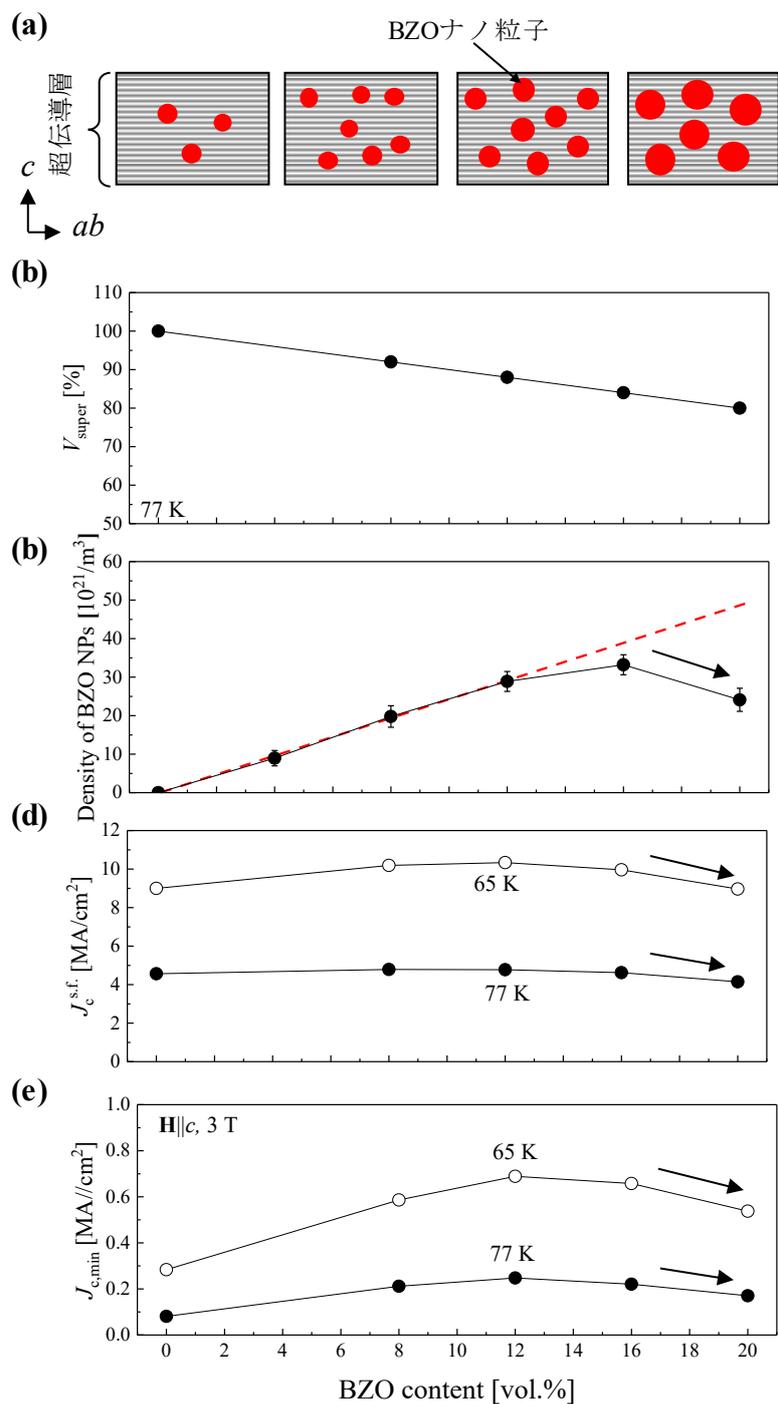


図 4.14 BZO 添加量の異なる+BZO 線材の(a)断面概略図, (b)超伝導体積, (c)BZO ナノ粒子密度, (d)77 K 及び 65 K における $J_c^{s.f.}$, (e)77 K 及び 65 K, 3 T における $J_{c,\text{min}}$ の BZO 添加量依存性.

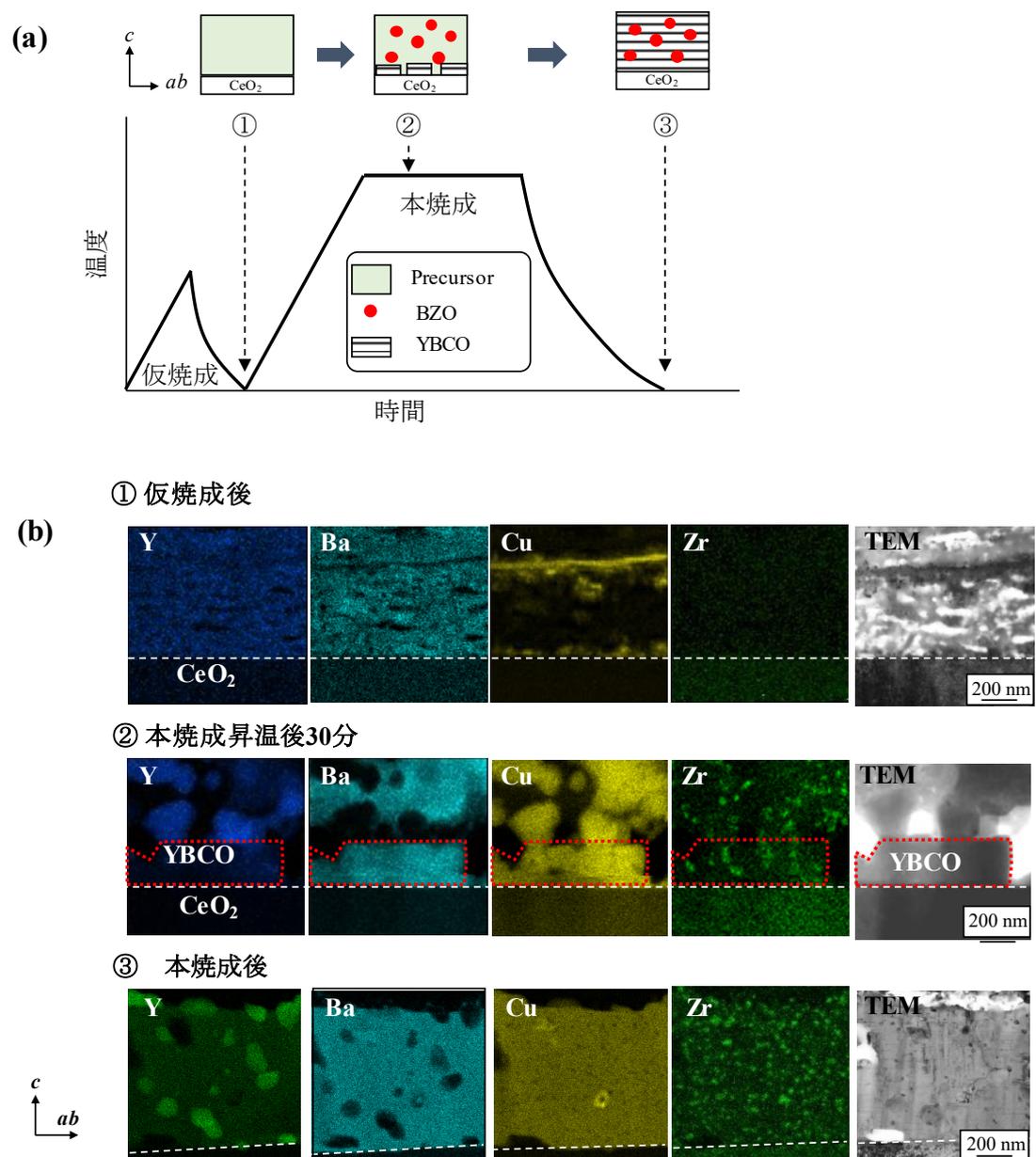
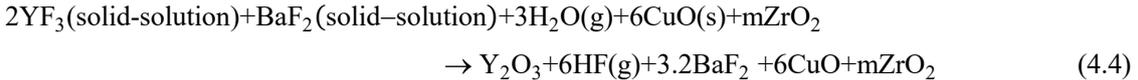


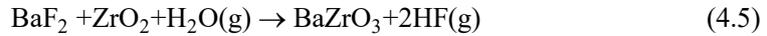
図 4.15 (a)仮焼成及び本焼成における焼成プロファイルの概略図, (b)①仮焼成後, ②本焼成昇温 30 分後及び③本焼成後における EDS 元素マップ及び断面 TEM 像[16].

②本焼成昇温 30 分後

本焼成昇温 30 分後の膜における EDS 元素マップ及び断面 TEM 像より、CeO₂ バッファ層上に YBCO 層が形成されていることが分かる。一方、BZO は YBCO 層に取り込まれた状態だけでなく、前駆体中に BZO がランダムに存在していることが確認できる。これより、BZO は YBCO 形成前の昇温途中もしくは本焼成 30 分以内に形成されたと考えられる。この昇温過程における主な反応は



となることが報告されている[17]。また、上式の反応後における BZO 生成する際に考えられる反応は



と考えられる[17, 18]。以上の反応式から、BaZrO₃ の形成には(4.4)式における YF₃-BaF₂ (solid-solution)の分解し BaF₂ の形成が必要であると考えられる。

③本焼成後

本焼成後の膜における EDS 元素マップ及び断面 TEM 像より、YBCO 層は CeO₂ バッファ層直上から膜表面まで形成されていることが分かる。膜内部には YBCO 形成に必要な Y₂Cu₂O₅ 及び CuO が異相として膜内に存在することが分かる。一方、BZO は YBCO 内部に均一分散していることが分かる。BZO ナノ粒子サイズは、オストワルト成長による Lifshitz-Wagner[19, 20]の関係式から時間 t における BZO ナノ粒子平均半径 $\bar{r}_{\text{BZO}}(t)$ は

$$\bar{r}_{\text{BZO}}(t) \propto (D_{\text{BZO}} \sigma_{\text{BZO/matrix}} t)^m \quad (4.8)$$

と表すことが出来る。ここで D_{BZO} 、 $\sigma_{\text{BZO/matrix}}$ は BZO 形成に寄与する原子の拡散係数、BZO の界面エネルギーである。BZO における界面エネルギーは前駆体内に存在する Y₂O₃、BaF₂、CuO、Y₂Cu₂O₅ などの中間生成物によって決定される。そのため、界面エネルギーは困難である。また、 m は一般的に核生成・成長過程の場合 $m=1/2$ 、粗大化過程の場合 $m=1/3$ で与えられる。上式より、BZO ナノ粒子サイズは、 D_{BZO} 及び t に依存することが分かる。

ここで、拡散現象は一般的に Adolf Eugen Fick が導いた Fick の法則があり、Fick の第一法則は

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.9)$$

と表すことができる。ここで、 J は単位時間あたりに単位面積を通過する物質質量、 D は拡散係数(diffusion coefficient)、 C はある物質の濃度である。上式から分かるように、物質質量 J は、ある位置(x)での濃度勾配に比例関係であることが分かる。また、拡散現象は実質的に物質の濃度分布が時間変化するため、濃度 C を時間 t と場所 x の関数と考え

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.10)$$

という式で与えられる。これを Fick の第二法則と呼ぶ。ここで拡散係数 D は、アレニウスの式より

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.11)$$

と表すことが出来る。ここで D_0 、 Q 、 R 、 T は材料固有の温度に依存しない拡散定数、活性化エネルギー、ガス定数、温度である。上式より、拡散現象は濃度勾配、温度に強く依存することが分かる。

(4.8) - (4.11)式から分かるように、BZO ナノ粒子のサイズ制御には温度、拡散、時間が重要であり、BZO 形成及び成長温度を下げることで拡散が抑制されサイズが微細化すると考えられる。また、ここでの時間は BZO の結晶成長に寄与する中間生成物である BaF₂ 及び ZrO が存在する間を意味しており、BZO ナノ粒子が YBCO 層に取り込まれるまでの時間である。

4.3.1 中間熱処理導入による BaZrO₃ ナノ粒子の微細化における概念

前述のとおり、BZO ナノ粒子サイズの微細化には BZO 形成及び成長温度を下げることに伴う拡散の抑制、超伝導層が BZO を取り込む時間の短縮が重要である。そこで本研究では BZO の微細化を目的に新たに本焼成前に中間熱処理を導入し、中間熱処理が BZO 添加量の異なる(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。本項では初めに中間熱処理導入による BZO ナノ粒子微細化における概念を述べる。

図 4.16(a)に従来の熱処理プロファイル、各段階の生成物及び BZO 成長プロセスの概略図を示す。図 4.16(b)に中間熱処理導入焼成プロファイル、各段階の生成物及び BZO 成長プロセスの概略図を示す。図 4.16 より、従来及び中間熱処理導入焼成いずれにおいても仮焼成後の段階①は(4.3)式より固溶体である YF₃-BaF₂ と ZrO₂、CuO 及びアモルファスが存在している。従来の場合(図 4.16(a))、本焼成昇温過程終了後の②で、(4.4)式の反応が終了し、BZO が形成される。この段階では、BZO は YBCO に取り込まれていない。段階③で YBCO の形成、成長が進み、BZO ナノ粒子は YBCO に取り込まれるまで粗大化が進む。段階④に示すように BZO は膜内に分散して存在する。一方、中間熱処理を導入した場合(図 4.16(b))、(4.4)式の反応が進み段階①'で BaF₂、Y₂O₃、ZrO₂、CuO が既に存在する。本焼成昇温過程の段階②'において BZO 及び YBCO が形成され、段階②'で微細化した BZO を YBCO が取り込み始める。段階③'で微細化した BZO を YBCO が取り込み、微細化した BZO ナノ粒子が YBCO 膜中に分散して存在する。

上述したように中間熱処理を導入することで BZO 及び YBCO の形成、成長に寄与する中間生成物を形成することで従来の中間熱処理無しプロセスに比べて BZO は微細化すると考えられる。

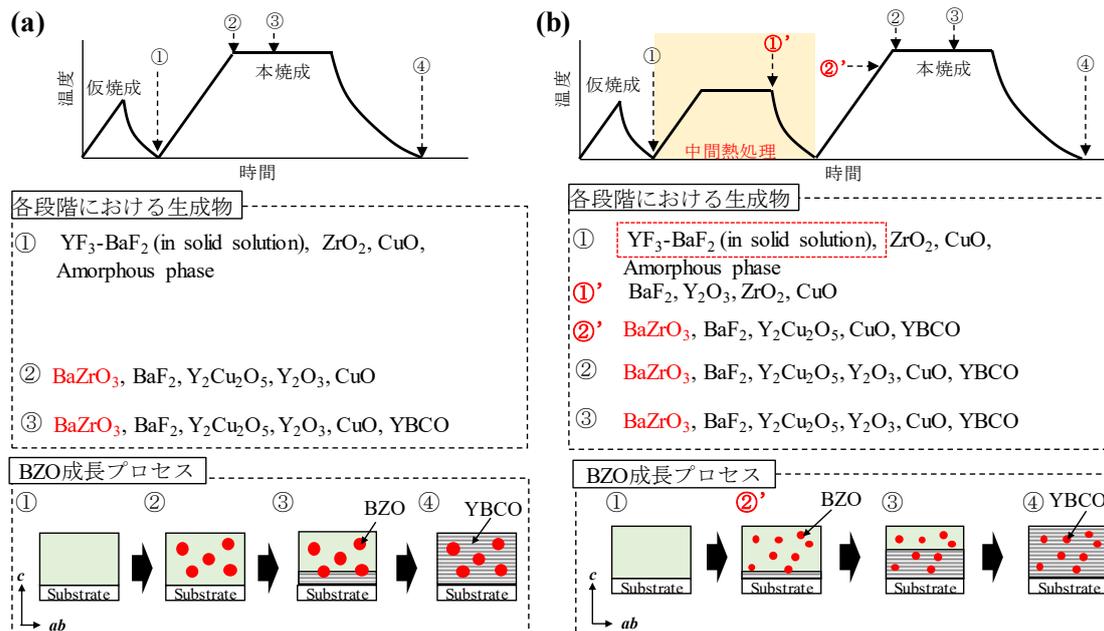


図 4.16 (a)従来, (b)中間熱処理導入焼成プロファイルの各段階における生成物, BZO 生成プロセスの概略図。

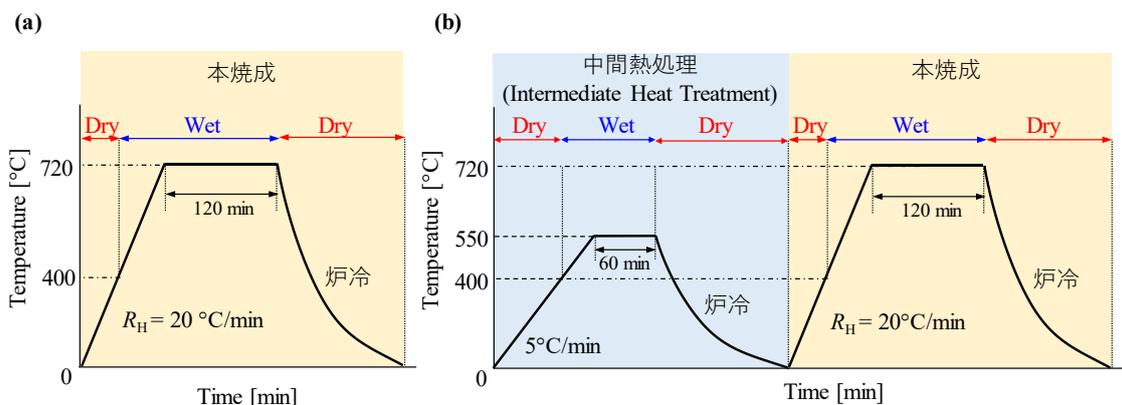


図 4.17 (a)従来, (b)中間熱処理導入焼成プロファイル。

4.3.2 BaZrO₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の作製条件

本研究で作製した線材の仮焼成条件はいずれも同じ条件で行い、BZO 添加量が 8~20 vol.% となるように調合された溶液を用い塗布及び仮焼成を繰り返し、目的とする膜厚を得た。中間熱処理を導入した本焼成プロファイルを図 4.17(b)に示す。中間熱処理条件は表 4.2 に示す条件で、本焼成は表 4.1 に示す条件で行った。本焼成後の+BZO 線材の断面構造図を図 4.18(a)に示す。本焼成後の線材の超伝導層の膜厚は 0.4 μm である。図 4.18(b)に示す形状後に評価を行った。

表 4.2 中間熱処理条件.

パラメータ	条件
T_{\max} [°C]	550
P_t [kPa]	40
$P(\text{O}_2)$ [kPa]	0.011
$P(\text{H}_2\text{O})$ [kPa]	0.04
V_g [L/min]	1

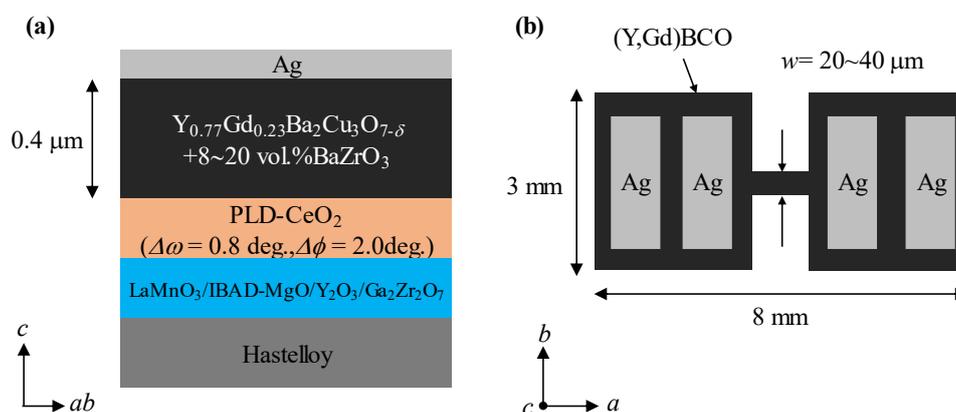


図 4.18 中間熱処理を導入した+BZO 線材の(a)断面構造図, (b)四端子用測定試料の平面概略図.

本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y_2O_3 ベッド層を導入した PLD- $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Hastelloy}$ 基板を用いて線材の作製を行った。 CeO_2 バッファ層の c 軸配向性 $\Delta\omega=0.8^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi=2.0^\circ$ である。

以後、本章では BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材を+8 BZO、+12BZO、+16BZO、+20BZO で示し、中間熱処理(IHT: intermediate heating treatment)導入した線材を+8~20BZO(IHT)線材と示す。

4.3.3 BaZrO₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の結晶性及び微細構造

本項では、4.2.4 項で得られた結果をもとに中間熱処理が BZO 添加量の異なる(Y,Gd)BCO 線材の結晶性に及ぼす影響を検討する。評価方法は、結晶性を XRD 法、中間熱処理による BZO ナノ粒子のサイズ及び密度の変化を明らかにするために透過型電子顕微鏡による微細構造観察を行った。

図 4.19 中間熱処理導入線材した+12BZO(IHT)線材の $2\theta-\omega$ の測定結果を示す。図より中間熱処理を導入した+12BZO(IHT)線材は中間熱処理を導入していない+12BZO 線材と同様に (Y,Gd)BCO 層の 00 l 面のピークが確認できることから CeO₂ バッファ層上で c 軸配向していることが確認された。この結果は、いずれの BZO 添加量においても同様である。図 4.20 に中間熱処理導入した BZO 添加量に対する+BZO(IHT)線材の(a) $\Delta\omega$ 、(b) $\Delta\phi$ を示す。図 4.20(a)及び(b)より、BZO 添加量の増加に伴い+BZO(IHT)線材の $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ は増加していることが分かる。一方、+BZO(IHT)線材と+BZO 線材を比較すると結晶性は同様であることが分かる。

次に中間熱処理導入が BZO ナノ粒子のサイズ及び密度に及ぼす影響を調べるために、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法を用いて微細構造の評価を行った。図 4.21 に中間熱処理を導入した+12BZO(IHT)線材の Zr 元素マップ及びナノ粒子のサイズ分布を示す。ここで、ナノ粒子サイズ分布における縦軸は各ナノ粒子サイズの個数を総数で規格化した値である。図 4.21(a)より、中間熱処理を導入したとしても BZO ナノ粒子は膜全体に存在することが確認された。+12BZO(IHT)線材のナノ粒子の平均直径サイズは $d_{\text{BZO}} = 18.2 \text{ nm}$ 、密度は $n_{\text{np}} = 33.4 \times 10^{21} / \text{m}^3$ と+12BZO 線材に比べて微細化、高密度化している。よって、中間熱処理はナノ粒子のサイズ制御に有効な手法であることが確認された。

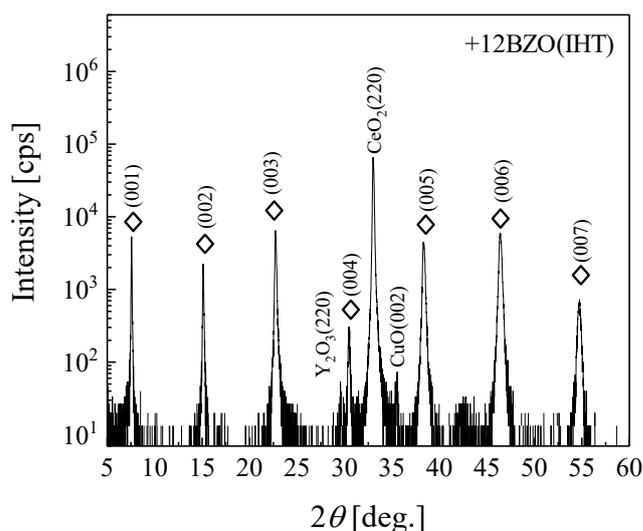


図 4.19 中間熱処理を導入した+12BZO(IHT)線材の $2\theta-\omega$ の測定結果.

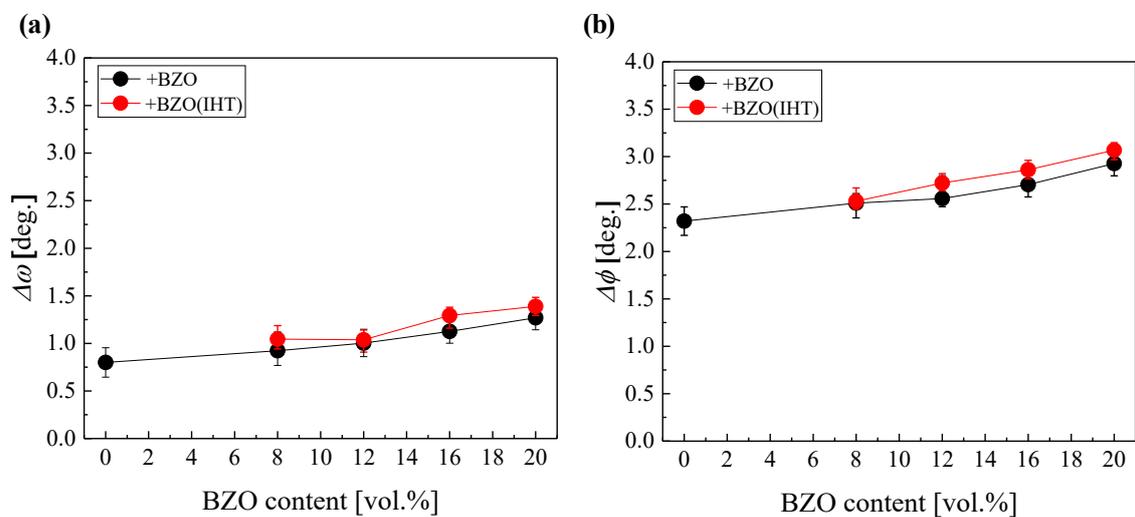


図 4.20 +BZO(IHT)線材の(a) $\Delta\omega$, (b) $\Delta\phi$ の BZO 添加量依存性.

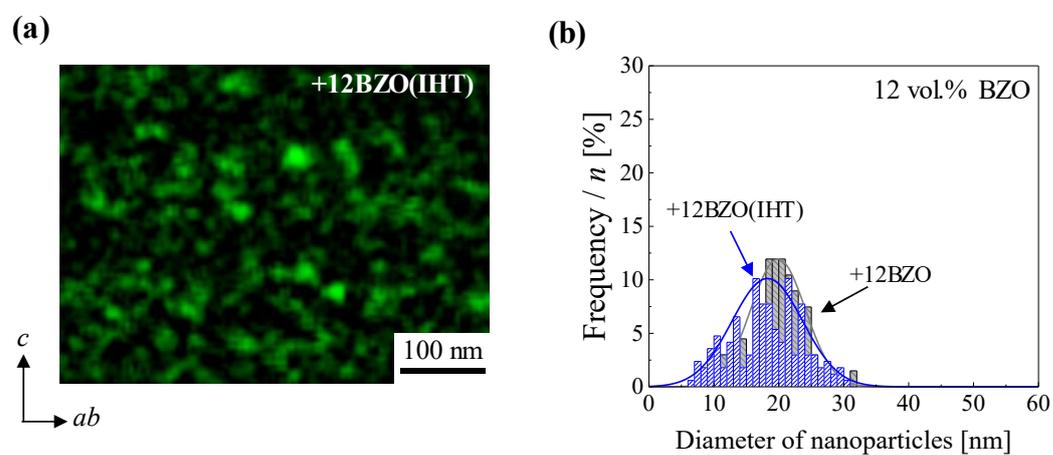


図 4.21 中間熱処理を導入した+12BZO(IHT)線材の(a)Zr 元素マップ及び(b)BZO ナノ粒子のサイズ分布.

4.3.4 BaZrO₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の T_c 及び自己磁場 J_c 特性

前項では、中間熱処理導入の有無による BZO 添加量の異なる(Y,Gd)BCO 線材の結晶性と中間熱処理導入による BZO ナノ粒子のサイズ及び密度の変化を検討した。そこで本項では、中間熱処理を導入した BZO 添加量の違いが(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響を調べる。

図 4.22 に中間熱処理を導入した BZO 添加量の異なる+BZO(IHT)線材の $T_{c,zero}$ を示す。図より、+BZO(IHT)線材における $T_{c,zero}$ の BZO 添加量依存性は+BZO 線材と同じ傾向で中間熱処理導入による $T_{c,zero}$ への影響はないことが確認された。

次に、中間熱処理導入による+BZO(IHT)線材の $J_c^{s.f.}$ に及ぼす影響を調べる。図 4.23 に+BZO(IHT)線材の(a)77 K、(b)65 K における $J_c^{s.f.}$ の BZO 添加量依存性を示す。いずれの測定温度においても中間熱処理の有無による $J_c^{s.f.}$ の違いはないことが分かる。中間熱処理を導入した場合においても+12BZO(IHT)線材が最も高い $J_c^{s.f.}$ を示し、77 K 及び 65 K において $J_c^{s.f.} = 4.86 \text{ MA/cm}^2, 10.73 \text{ MA/cm}^2$ である。この値は(Y,Gd)BCO 線材と比べるとそれぞれ 1.07 倍、1.19 倍であり、中間熱処理を導入していない+12BZO 線材と同程度の向上率である。

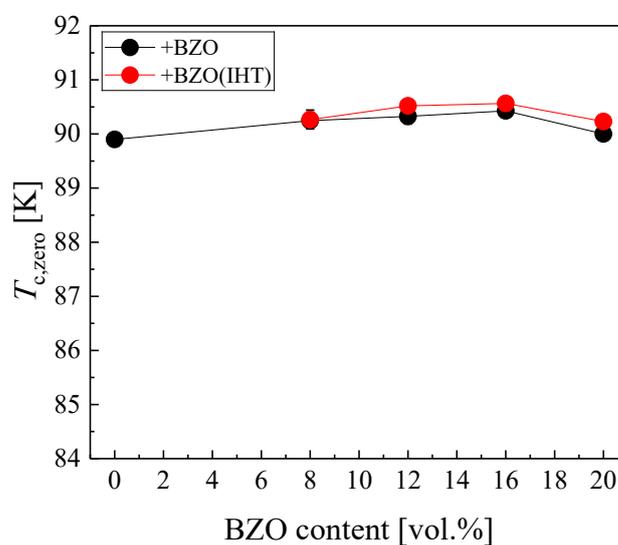


図 4.22 TFA-MOD 法で作製した+BZO(IHT) 線材の $T_{c,zero}$ の BZO 添加量依存性.

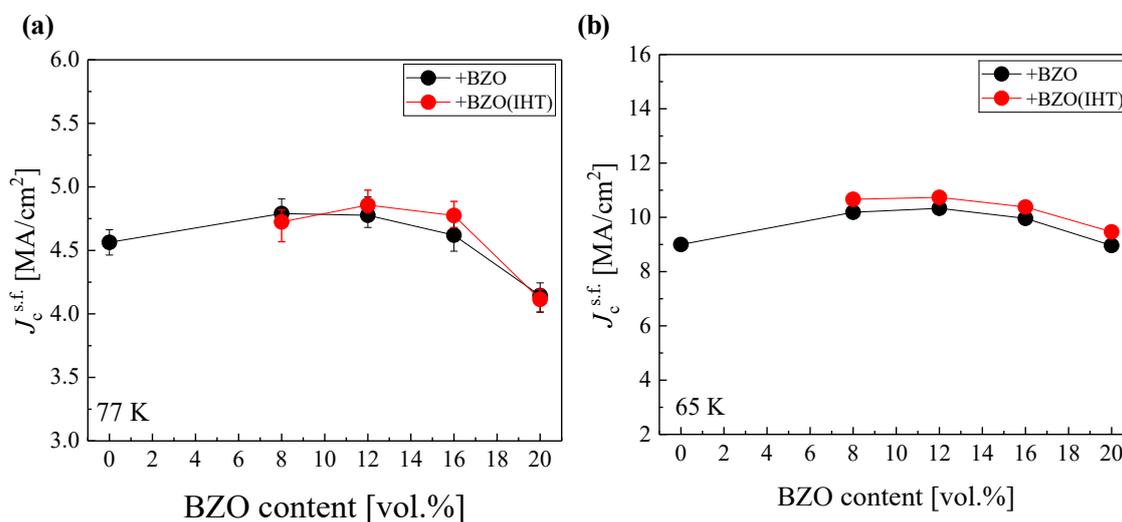


図 4.23 TFA-MOD 法で作製した+BZO(IHT)線材の(a)77 K 及び(b)65 K における $J_c^{s.f.}$ の BZO 添加量依存性.

4.3.5 BaZrO₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の磁場中 J_c 特性

前項では、中間熱処理導入した BZO 添加量異なる+BZO(IHT)線材の自己磁場超伝導特性を検討した。そこで本項では、中間熱処理導入した BZO 添加量異なる+BZO(IHT)線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討する。

図 4.24 に(a)8 vol.%、(b)12 vol.%、(c)16 vol.%及び(d)12 vol.% BZO と異なる添加量の+BZO(IHT)線材と+BZO 線材の比較を示す。図 4.24(a)~(d)より、いずれの添加量においても中間熱処理を導入した+BZO(IHT)線材は+BZO 及び(Y,Gd)BCO 線材に比べてあらゆる磁場で高い J_c を示すことが分かる。これは、図 4.21 の微細構造観察結果から考えると BZO ナノ粒子の微細化及び BZO ナノ粒子の密度の増加によるピンニング力向上が影響していると考えられる。

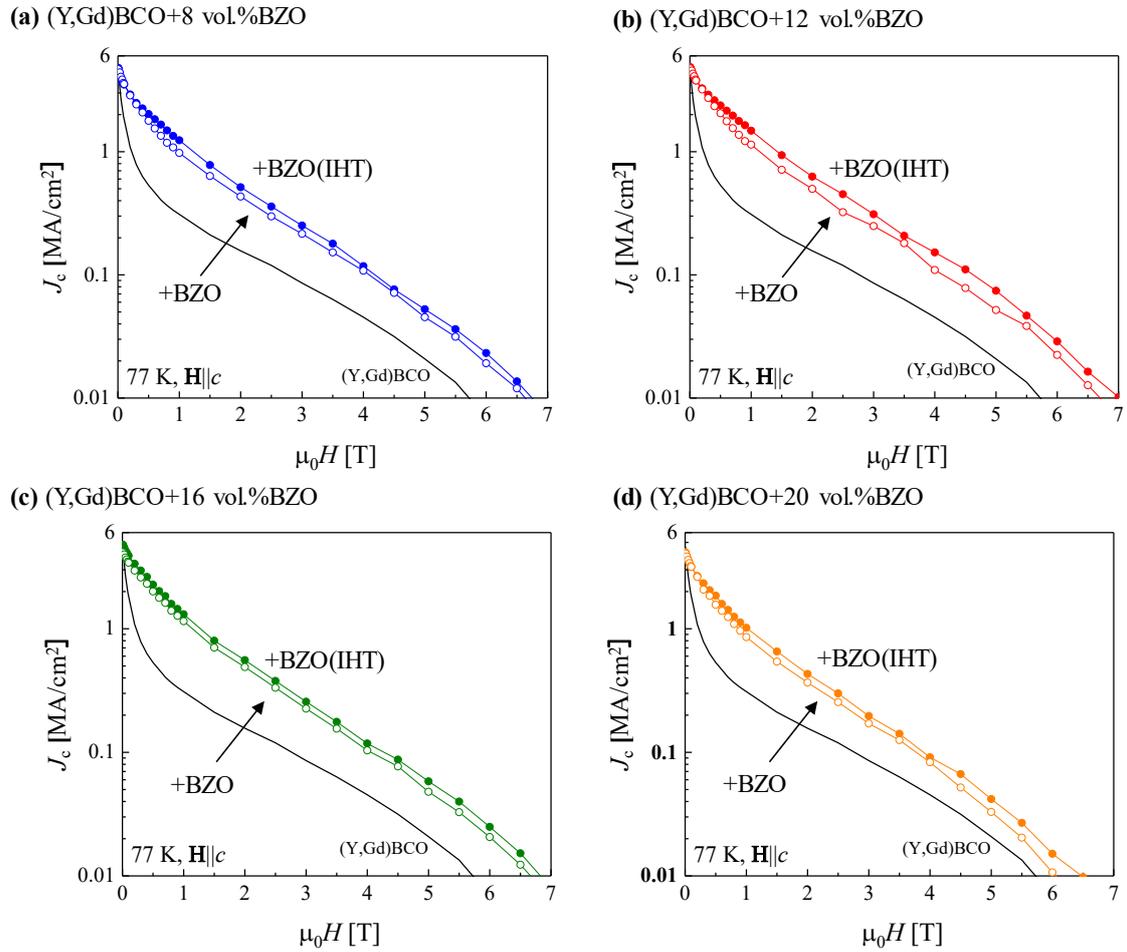


図 4.24 TFA-MOD 法で作製した BZO 添加量の異なる+BZO 及び +BZO(IHT)線材の 77 K, $\mathbf{H}||c$ における J_c の磁場依存性.

次に BZO 添加量の異なる+BZO(IHT)線材の J_c の磁場中依存性を検討する。図 4.25 に BZO 添加量の異なる+BZO(IHT)線材の 77 K, $\mathbf{H}||c$ における J_c の磁場依存性を示す。また、挿入図に J_c を $J_c^{s,f}$ で規格化した磁場依存性を示す。図 4.25 より、いずれの+BZO(IHT)線材は (Y,Gd)BCO 線材に比べてあらゆる磁場で高い J_c を示している。図 4.25 の挿入図より中間磁場領域 ($\mu_0 H = 0.1 \sim 1$ T) における $J_c \propto H^{-\alpha}$ の依存性を調べると、いずれの添加量においても +BZO(IHT)線材は $J_c \propto H^{-\alpha}$ の依存性に従わず非線形に J_c が低下していることが分かる。これは、BZO ナノ粒子が効果的な磁束ピンニング点として働いていることを意味する。また、中間熱処理を導入した場合においても、12 vol. % で最も高い磁場中 J_c 特性を示すことが確認された。

以上より、いずれの添加量においても中間熱処理を導入することで+BZO(IHT)線材の磁場中 J_c は向上することが確認された。また、中間熱処理導入の場合においても BZO 添加量が 12 vol. % で最も高い磁場中 J_c を示すことが明らかになった。

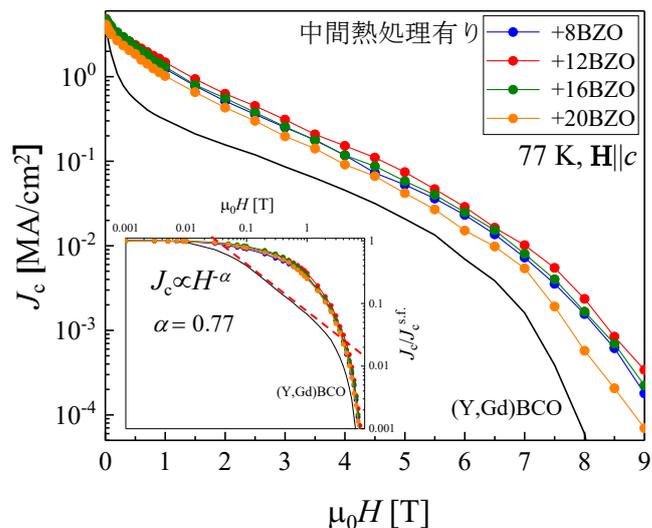


図 4.25 TFA-MOD 法で作製した BZO 添加量の異なる+BZO(IHT)線材の 77 K, $\mathbf{H}||c$ における J_c の磁場依存性. 挿入図は $J_c/J_c^{s.f.}$ の磁場依存性.

4.3.6 BaZrO₃ 添加量の異なる中間熱処理導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性

中間熱処理を導入することでいずれの BZO 添加量においても 77 K, $\mathbf{H}||c$ において磁場中 J_c が向上することを明らかにした。更に、BZO 添加量において比較すると+12BZO(IHT)線材が最も高い J_c を示した。本項では、中間熱処理を導入した+12BZO(IHT)線材の磁場印加角度依存性を調べる。

図 4.26(a), (b)及び(c)に 77 K における $\mu_0 H = 1, 3$ 及び 5 T での+12BZO(IHT)線材と+12BZO線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。挿入図に+BZO(IHT)線材及び+BZO 線材の J_c の最小値($J_{c,min}$)の BZO 添加量依存性を示す。いずれの磁場下において $\mathbf{H}||ab$ にピークが確認できる。また、+12BZO(IHT)線材と+12BZO 線材における $\mathbf{H}||ab$ のピークを比較すると、+12BZO(IHT)線材は+12BZO 線材に比べて低い J_c を示していることが分かる。このピークは REBCO 線材作製時に自然に導入される積層欠陥が磁束ピンニングとして働くためと考えられ、中間熱処理の有無によって積層欠陥の密度に違いがあることを示唆している。図 4.26(a), (b)及び(c)より、+12BZO(IHT)線材は+12BZO 線材に比べて $\mathbf{H}||ab$ 近傍を除いてあらゆる角度で高い J_c を示している。挿入図より、+BZO(IHT)線材は+BZO 線材に比べて高い $J_{c,min}$ を示していることが分かる。この同じ添加量においても $J_{c,min}$ が向上しているのは、中間熱処理導入による BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化による磁束ピンニング力向上が考えられる。特に、+12BZO(IHT)線材は+12BZO 線材に比べて $J_{c,min}$ があらゆる磁場で約 1.2~1.3 倍向上しており、この向上は図 4.21 の微細構造観察結果から得られた BZO ナノ粒子の密度の増加率と良く一致している。

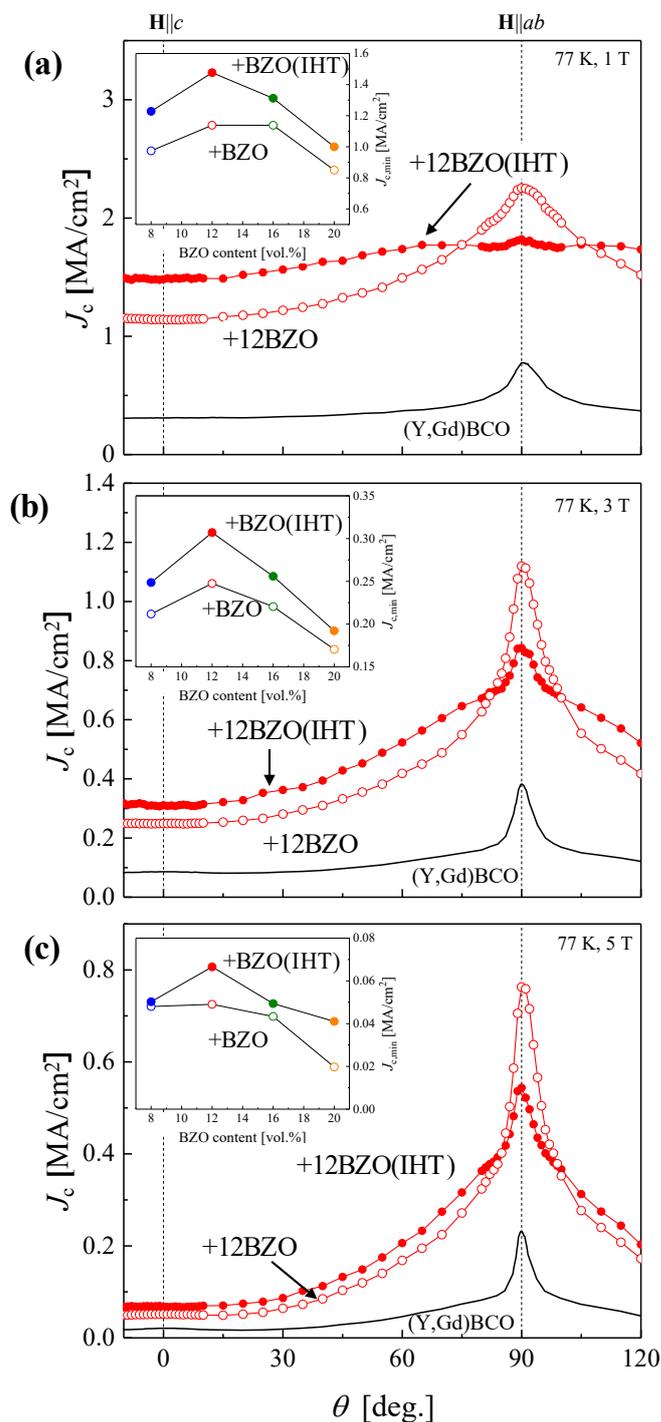


図 4.26 77 K, 各磁場における+12BZO 及び+12BZO(IHT)線材の J_c の磁場印加角度依存性. 挿入図は各磁場における $J_{c,\min}$ の BZO 添加量依存性.

4.3.7 中間熱処理による BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の BaZrO₃ ナノ粒子の微細化に関する考察

中間熱処理を導入することで BZO ナノ粒子は微細化及び高密度化することが確認された。そこで本項では、中間熱処理による BZO ナノ粒子の微細化メカニズムについて考える。

図 4.27 に(a)従来、(b)中間熱処理導入における本焼成昇温時の各温度における BaZrO₃、(Y,Gd)₂O₃ 及び(Y,Gd)₂Cu₂O₅ の XRD ピーク強度の変化を示す[21]。図 4.27(a)より中間熱処理を導入していない場合、本焼成昇温過程では(Y,Gd)BCO 及び BZO の形成に重要な中間生成物のピークが確認されていないことが分かる。本焼成昇温過程終了後の最大温度に到達して初めて、中間生成物のピークが確認されている。一方、図 4.27(b)より中間熱処理導入した場合は(4.4)式の反応が進み、(Y,Gd)₂O₃ のピークが確認され BZO の形成に寄与する BaF₂ が生成されていると考えられる。そのため、BZO のピークは中間熱処理無しに比べて有りは約 40°C 低い温度で確認されている。また、(Y,Gd)BCO の形成に寄与する中間生成物である(Y,Gd)₂Cu₂O₅ においても約 40°C 低い温度で確認されており、YBCO の形成においても低い温度で行われていると考えられる。

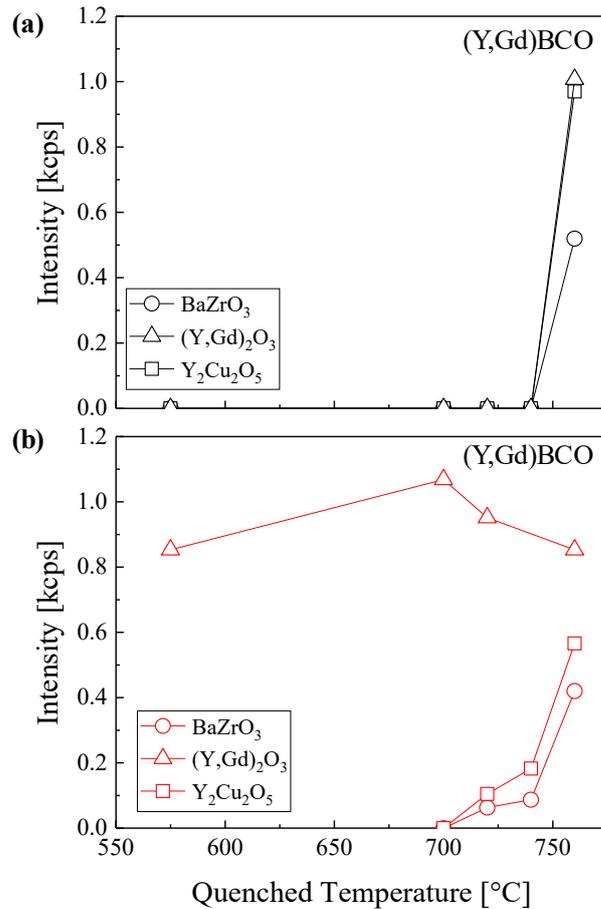
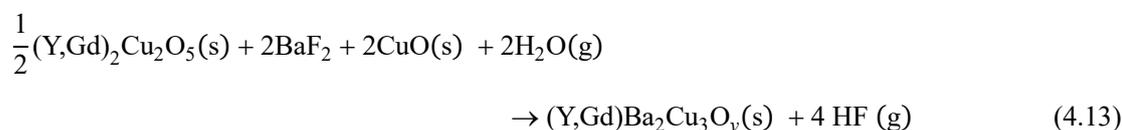


図 4.27 (a)従来、(b)中間熱処理導入における本焼成昇温時の各温度における BaZrO₃、(Y,Gd)₂O₃ 及び(Y,Gd)₂Cu₂O₅ の XRD ピーク強度の変化[21].

以上を踏まえ、中間熱処理の有無による BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の成長プロセスを考える。図 4.28 に中間熱処理を導入していない場合の(Y,Gd)BCO 及び BZO ナノ粒子の成長プロセスの概略図を示す。図 4.28(a)に本焼成プロファイルの概略図を示し、段階①~④は図 4.28(b)番号と対応している。図 4.28 より、仮焼成後の膜は(4.3)式の反応が進み、CuO と固溶体である(Y,Gd)F₃-BaF₂ が存在している。その後、昇温過程において水蒸気と反応し段階①で BaF₂ 及び(Y,Gd)₂O₃ の中間生成物ができる。昇温過程終了後の段階②で初めて BaF₂ に一部が BZO の形成に寄与する。この時に(Y,Gd)BCO の形成に重要な(Y,Gd)₂Cu₂O₅ が CuO と(Y,Gd)₂O₃ と反応し生成される。この時の反応式は



と表される。段階③で、YBCO が生成し、成長し始める。このとき、BZO は(Y,Gd)BCO に取り込まれるまで、粗大化が進む。また、(Y,Gd)BCO の反応式は



で表される。段階③~④で (Y,Gd)BCO 相が BZO を取り込み、取り込んだ時の温度・分圧などで BZO のサイズが決定されると考えられる。

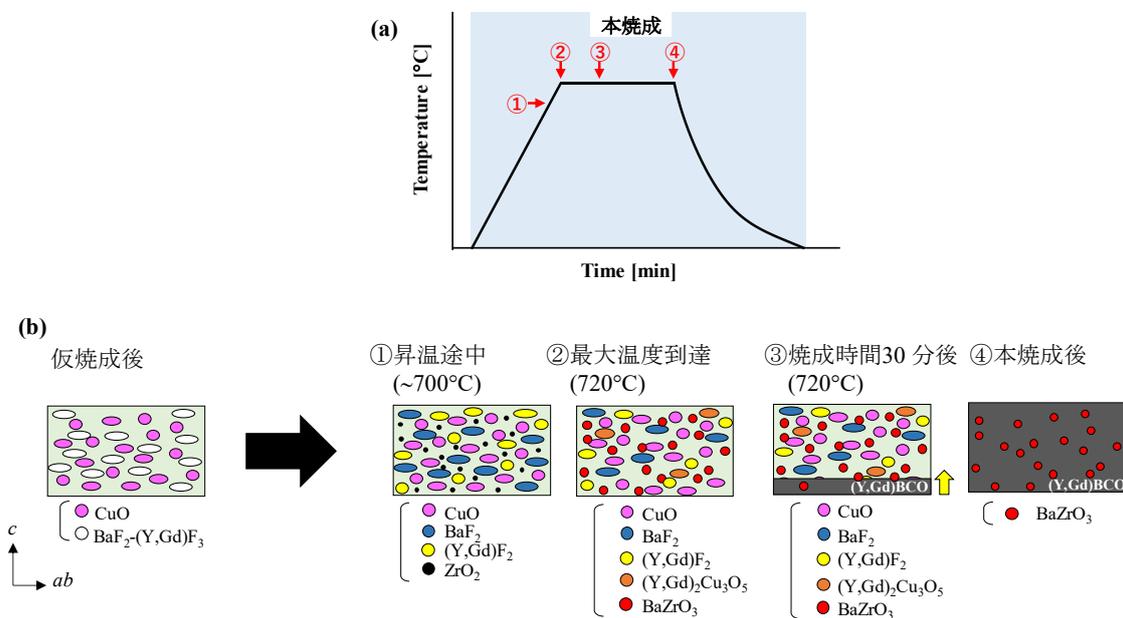


図 4.28 中間熱処理導入無しの(a)焼成プロファイルの概略図,(b)BZO ナノ粒子成長プロセスの概略図。

次に中間熱処理を導入した場合の BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の成長プロセスについて述べる。図 4.29 に中間熱処理を導入した場合の(Y,Gd)BCO 及び BZO ナノ粒子の成長プロセスの概略図を示す。図 4.29(a)に本焼成プロファイルの概略図を示し、段階①~④は図 4.29(b)の番号と対応している。図 4.29 より、中間熱処理後の段階①は(4.3)式の反応が進み、図 4.27 の結果から分かるように(Y,Gd)₂O₃ と BaF₂ が生成されている。その後、昇温過程で反応が進み、BZO 生成に寄与する BaF₂ があるため BZO が生成される。この時にはすでに(4.10)式の反応が進み、(Y,Gd)₂Cu₂O₅ が生成されており(Y,Gd)BCO が生成及び成長し始める。次に、段階③~④で(Y,Gd)BCO が BZO を取り込む。ここで、中間熱処理の無い場合に比べて中間熱処理有る場合では、BZO ナノ粒子が本焼成最大温度における前駆体中に存在する時間は短いと考えられる。その結果、(Y,Gd)BCO 層に取り込まれた BZO は微細化したと考えられる。

以上の中間熱処理の有無による BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の成長プロセスから、BZO ナノ粒子のサイズについて拡散係数と時間から考える。中間熱処理の無い場合の拡散係数を D_{BZO} とし、ある場合を $D_{BZO,IHT}$ とすると(4.9)式より中間熱処理を導入することで温度が低下するので $D_{BZO,IHT} < D_{BZO}$ の関係になる。また、BZO を(Y,Gd)BCO が取り込む時間を中間熱処理の無い場合において t_{BZO} 、ある場合において $t_{BZO,IHT}$ とすると、 $t_{BZO,IHT} < t_{BZO}$ となると考えられる。その結果、(4.8)式から BZO ナノ粒子の粒子半径は $\bar{r}(t_{BZO,IHT}) < \bar{r}(t_{BZO})$ となり微細化したと考えられる。

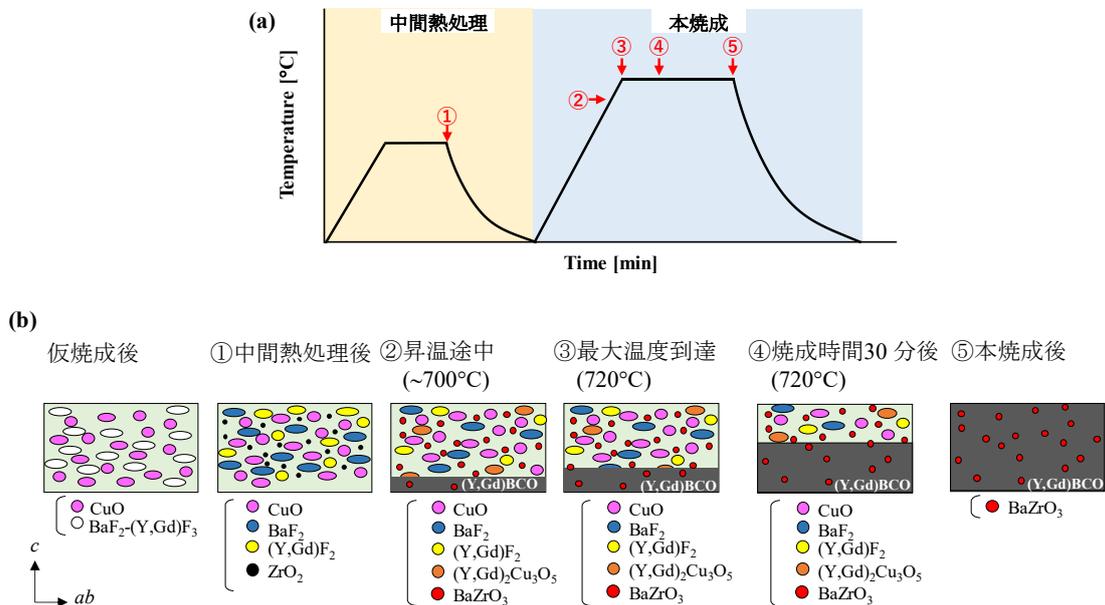


図 4.29 中間熱処理導入有りの(a)焼成プロファイルの概略図, (b)BZO ナノ粒子成長プロセスの概略図。

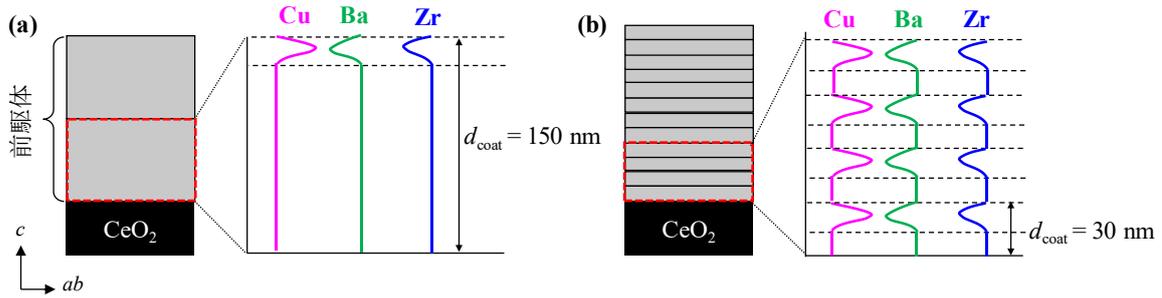


図 4.30 (a) $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$, (b) $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ における仮焼成後の断面概略図と膜厚方向の Cu, Ba, Zr 元素マップの概略図.

4.4 薄層化技術による BaZrO_3 ナノ粒子導入 $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の作製

前節までの結果から、磁場中超伝導特性の向上には①超伝導層の結晶性に影響を与えない、②磁束ピンニング点のサイズ及び高密度化が重要な要素であることが明らかになった。その結果、BZO の添加量において最適添加量は+12vol%であることが確認された。中間熱処理を導入することによって従来熱処理に比べて BZO ナノ粒子は微細化及び高密度化し、磁場中 J_c 特性の向上が確認された。更なる磁場中 J_c の向上に向けて、BZO ナノ粒子の更なる微細化及び高密度化を試みた。

本研究では、BZO ナノ粒子の拡散に着目した。図 2.16 に示したように仮焼成後の組成分析の結果、膜厚方向に各元素で分布が異なることが明らかになった、図 4.30 に膜厚方向の組成分析結果の概略図を示す。図 4.30(a)に示すように 1 回膜厚の上層部で Ba と Zr 元素が少なく、Cu 元素が多い分布となっている。この周期が 1 回膜厚ごとに起きており、この周期(1 回膜厚)を狭めることで BZO の形成に寄与する Ba 及び Zr 元素の拡散を制限でき、BZO ナノ粒子のサイズが制御できると考えられる。そこで、1 回膜厚の制御方法として。塗布溶液の金属モル濃度を希釈し、粘性を制御し実験を行った。薄層化技術が BZO 添加 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響について検討する。

4.4.1 薄層化技術による BaZrO_3 ナノ粒子導入 $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の作製条件

本研究では表 4.3 に示すように金属モル濃度の異なる溶液を用いて実験を行った。前節までは金属モル濃度(M)は $M = 1.12 \text{ mol/L}$ である。今回、新しく金属モル濃度が $M = 0.45 \text{ mol/L}$ の溶液を用いた。いずれの溶液においても塗布条件は図 2.5(b)の条件で行った。溶液の塗布及び仮焼成は、 $M = 1.12 \text{ mol/L}$ の場合において 2 回、 $M = 0.45 \text{ mol/L}$ の場合において 12 回行った。中間熱処理及び本焼成の条件は図 4.17 に示す焼成プロファイル概略図の通りに行った。本焼成後の薄層化技術を用いた BZO 添加 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の断面概略図を図 4.31 に示す。超伝導特性の評価には図 4.32 に示す形状で行った。

本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y₂O₃ ベッド層を導入した PLD-CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/Y₂O₃/Ga₂ZrO₇/Hastelloy 基板を用いて線材の作製を行った。CeO₂ バッファ層の *c* 軸配向性 $\Delta\omega = 0.8^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi = 2.0^\circ$ である。

以後、本節では金属モル濃度(*M*)は $M = 1.12 \text{ mol/L}$ 及び $M = 0.45 \text{ mol/L}$ で作製した 12vol.% BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材を+12BZO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$)及び+12BZO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$)と述べる。また、中間熱処理を導入した線材は+12BZO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$, IHT)及び+12BZO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$, IHT)と述べる。

表 4.3 各塗布溶液の 1 回膜厚, 金属モル濃度.

材料	組成	BaZrO ₃ 添加量 [vol. %]	1 回膜厚 d_{coat} [nm]	金属モル濃度 [mol/L]
(Y,Gd)BCO	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	無し	200	1.12
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	12	150	1.12
(Y,Gd)BCO+ BaZrO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	12	30	0.45

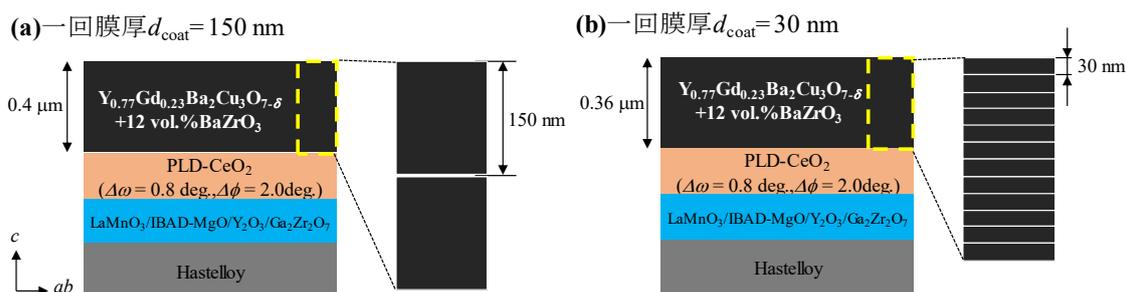


図 4.31 1 回膜厚の異なる (a) $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$, (b) $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ +12BZO 線材の断面構造図.

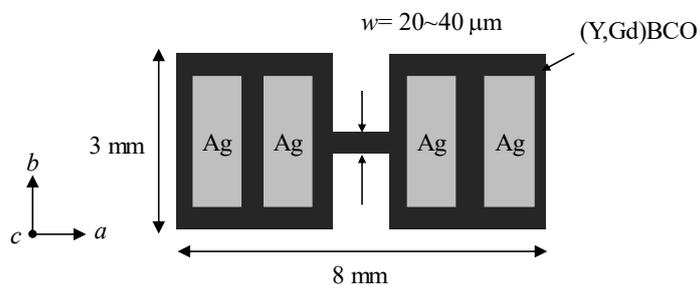


図 4.32 四端子用測定試料の平面概略図.

4.4.2 薄層化技術による BaZrO_3 ナノ粒子導入 $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の微細構造

本項では、溶液の粘性制御による仮焼成後の1回膜当たりの膜厚を制御し、この薄層化による BZO 添加 $(\text{Y,Gd})\text{BCO}$ 線材の BZO ナノ粒子のサイズ及び密度に及ぼす影響を調べるために、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法を用いて微細構造の評価を行った。

図 4.33 に $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材の Zr 元素マップ及び各ナノ粒子のサイズ分布の関係を示す。 $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材を比較として示す(図 4.21)。Zr 元素マップのコントラストが濃い箇所は BZO ナノ粒子が存在することを意味している。ここで、ナノ粒子サイズ分布における縦軸は各ナノ粒子サイズの個数を総数で規格化した値である。図 4.33 より、 $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材におけるナノ粒子平均サイズは $D_{\text{BZO}}=13.4 \text{ nm}$ 、密度は $n_{\text{np}}=68.2 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であることが確認された。よって、 $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材に比べて微細化及び高密度化していることが分かる。また、ナノ粒子のサイズ分布に着目すると、 $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材は $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材に比べてサイズ分布がシャープになっている。これは、薄層化によって BZO ナノ粒子形成に寄与する Ba、Zr 元素の拡散が d_{coat} 制御により制限されたためと考えられる。

以上の結果より薄層化は BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化に有効な方法であることが確認された。また、薄層化によって BZO ナノ粒子のサイズ分布がシャープになり従来の $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材に比べて均一かつ微細な BZO ナノ粒子導入に成功した。

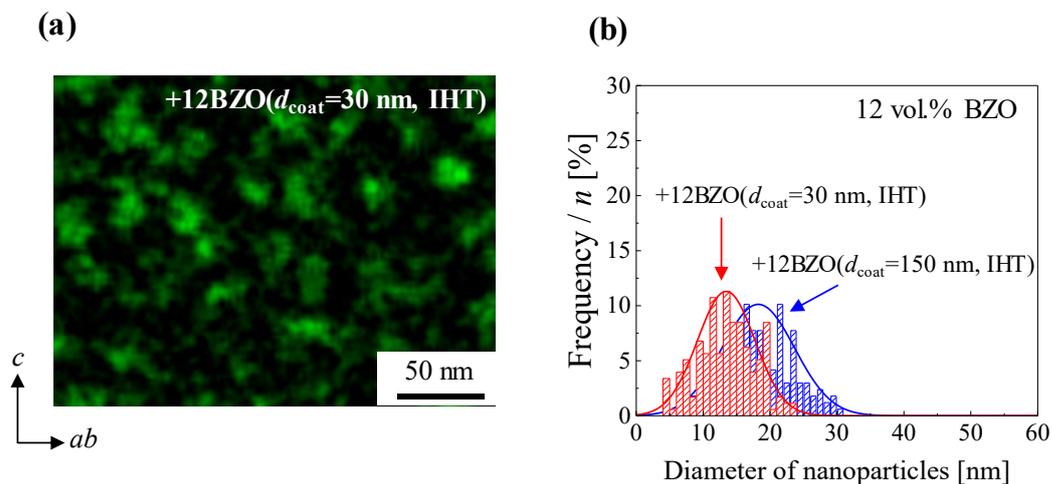


図 4.33 薄層化した $+12\text{BZO}(d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}, \text{IHT})$ 線材の (a) Zr 元素マップ及び (b) BZO ナノ粒子のサイズ分布。

4.4.3 薄層化技術による BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の結晶性及び自己磁場 J_c

前項で薄層化が BZO ナノ粒子のサイズ及び密度にどのような影響を与えるかについて微細構造観察から検討した。そこで、本項では薄層化による BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の結晶性 $T_{c,zero}$ 及び自己磁場 J_c について検討する。

図 4.34 に +12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の ω - 2θ 測定結果を示す。図より、薄層化した +12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は従来の線材と同様に不純物や a 軸配向相などのピークは確認されず、(Y,Gd)BCO 層の(00 l)面のピークが確認できることから CeO₂ バッファ層上で c 軸配向していることがわかる。次に薄層化が BZO 添加(Y,Gd)BCO 層の結晶性及び自己磁場 J_c に及ぼす影響を調べる。表 4.4 に+12BZO($d_{coat}=30$ nm)及び+12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の c 軸配向性 $\Delta\omega$ 、面内配向性 $\Delta\phi$ 、臨界温度($T_{c,zero}$)及び 77 K における $J_c^{s.f}$ を示す。表より、 $\Delta\omega$ 及び $\Delta\phi$ はいずれの線材においてもほぼ同程度であることが分かる。次に $T_{c,zero}$ に着目すると、+12BZO($d_{coat}=30$ nm)及び+12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は共に(Y,Gd)BCO 線材と同程度の値を示していることが分かる。一方、 $J_c^{s.f}$ においては+12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材が最も高く 5.08 MA/cm²を示し、(Y,Gd)BCO 線材に比べて約 1.08 倍向上していることが分かる。これは、微細構造観察の結果から考えると薄層化によって BZO ナノ粒子が微細化及び高密度化したため、自己磁場下における単一量子化磁束を効果的にピンニングしたためと考えられる。

以上の結果より、薄層化技術は BZO 添加(Y,Gd)BCO の結晶性及び組成に影響を与えることなく BZO ナノ粒子に微細化及び高密度化することのできる手法であることが確認された。また、薄層化、中間熱処理の導入によって+12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は 77 K において $J_c^{s.f} = 5.08$ MA/cm² と高い値を示した。

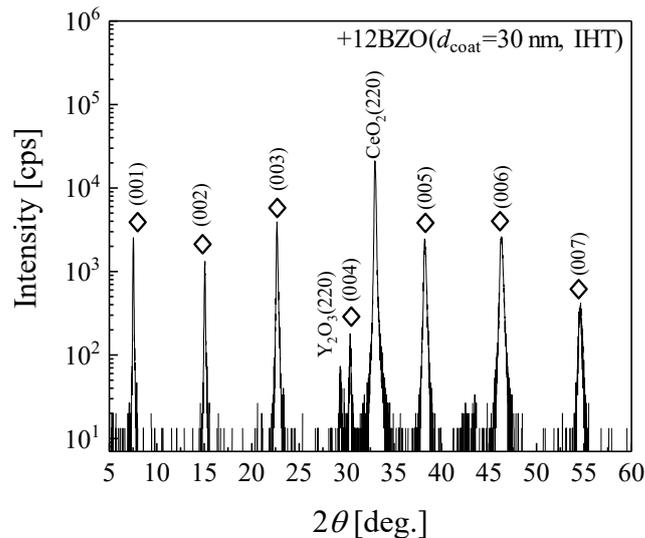


図 4.34 +12BZO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の 2θ - ω 測定結果.

表 4.4 薄層化及び中間熱処理の有無による+12BZO 線材の結晶性, $T_{c,zero}$ 及び $J_c^{s.f.}$ 特性.

試料	$\Delta\omega$ [°]	$\Delta\phi$ [°]	$T_{c,zero}$ [K]	$J_c^{s.f.}$ @77 K [MA/cm ²]
(Y,Gd)BCO	0.8	2.1	90	4.69
+12BZO(d_{coat} =150nm)	1.11	2.49	90.4	4.78
+12BZO(d_{coat} =150nm, IHT)	1.18	2.51	90.36	4.81
+12BZO(d_{coat} =30nm)	1.12	2.49	90.12	4.94
+12BZO(d_{coat} =30nm, IHT)	1.08	2.45	90.16	5.08

4.4.4 薄層化技術による BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7- δ} 線材の磁場中 J_c 特性

前項で薄層化による BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の結晶性及び自己磁場中超伝導特性について議論した。その結果、薄層化による結晶性及び組成に及ぼす影響は確認されなかった。一方、 $J_c^{s.f.}$ 特性においては BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化によって従来の BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが明らかになった。そのため、磁場中 J_c 特性の更なる向上が見込まれる。そこで本項では、薄層化技術による+12BZO(d_{coat} =30 nm)及び+12BZO(d_{coat} =30 nm, IHT)線材の磁場中 J_c に及ぼす影響について検討する。また、薄層化をしていない+12BZO(d_{coa} =150 nm)線材、+12BZO(d_{coat} =150 nm, IHT)線材及び(Y,Gd)BCO 線材を比較として示す。図 4.35 に薄層化を導入した+12BZO(d_{coat} = 30 nm)及び+12BZO(d_{coat} = 30 nm, IHT)線材の 77 K における J_c の磁場依存性を示す。図 4.35(a)の挿入図に J_c を $J_c^{s.f.}$ で規格化した磁場依存性を示す。図 4.35(a)より、+12BZO(d_{coat} =30 nm)線材は、 d_{coat} =150 nm の+12BZO(d_{coat} =150 nm)線材に比べてあらゆる磁場で高い J_c を示している。また、薄層化した線材で比較すると、+12BZO(d_{coat} =30 nm, IHT)線材は+12BZO(d_{coat} =30 nm)線材に比べて高い磁場中 J_c を示している。図 4.35 の挿入図より、薄層化の有無に関わらず+12BZO 線材は(Y,Gd)BCO 線材とは異なり中磁場領域($\mu_0 H = 0.1\sim 1T$)において $J_c \propto H^\alpha$ の依存性に従わず非線形に J_c が低下していることが分かる。これらの結果から、薄層化が BZO ナノ粒子を微細化及び高密度化に貢献し磁場中 J_c 特性が向上したと考えられる。

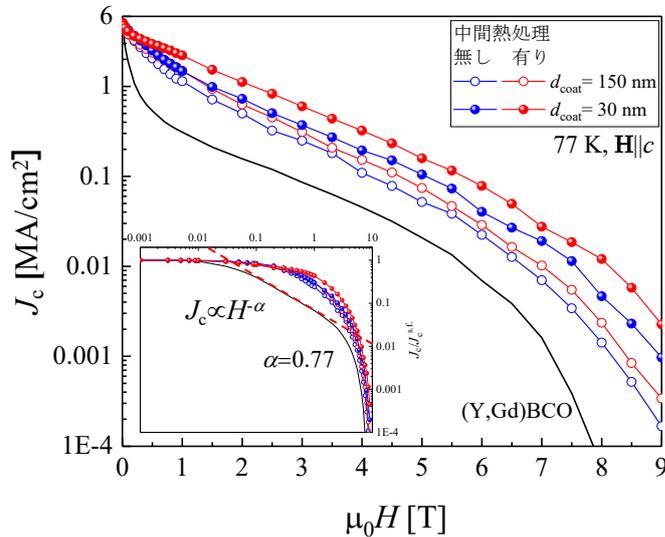


図 4.35 薄層化及び中間熱処理の有無による+12BZO 線材の 77 K, $\mathbf{H}\parallel c$ における J_c の磁場依存性。挿入図は $J_c/J_c^{s.f.}$ の磁場依存性。

4.4.5 薄層化技術による BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の J_c の磁場印加角度依存性

超伝導線材のコイル応用には、様々な角度で高い J_c を示す必要があり、REBCO 超伝導の結晶構造から由来する異方性によって、BZO ナノ粒子の磁束ピンニング点としての効果は異なるため必ずしも $\mathbf{H}\parallel c$ で $J_{c,\min}$ を示すとは限らない。そこで、本項では薄層化によって微細化した BZO 添加(Y,Gd)BCO 線材の磁場印加角度依存性について検討する。

図 4.36(a), (b)及び(c)に 77 K における $\mu_0H = 1, 3$ 及び 5 T での+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm)及び+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材の磁場印加角度依存性を示す。図 4.36 より、いずれの+BZO 線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べてあらゆる磁場印加角度で高い J_c を示していることが分かる。図 4.35(a)より、+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材は $\theta = 0 \sim 70^\circ$ の範囲で他の+BZO 線材に比べて高い J_c を示している。 $\mathbf{H}\parallel ab$ における J_c の低下は、 $\mathbf{H}\parallel ab$ 方向に有効な積層欠陥の密度に違いがあると考えられる。図 4.36(b)及び(c)より、+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材の $J_{c,\min}$ は+12BZO($d_{\text{coat}} = 150$ nm, IHT)線材に比べて 2 倍程度向上している。また、+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm)線材の $J_{c,\min}$ は+12BZO($d_{\text{coat}} = 150$ nm)線材に比べて 2 倍程度向上している。よって、中間熱処理の有無に関わらず薄層化によるナノ粒子の微細化及び高密度化によって磁場中 J_c が向上することが明らかになった。また、+12BZO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材においてのみ $\mathbf{H}\parallel ab$ 近傍でショルダーが確認できる。このピークは、BZO ナノ粒子のサイズや形状、密度の違いによって確認されており、これまでの報告例と同様な傾向である[8, 22]。

以上の結果より、薄層化と中間熱処理の組み合わせにより BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化にすることであらゆる磁場印加角度において高い J_c を得ることに成功した。

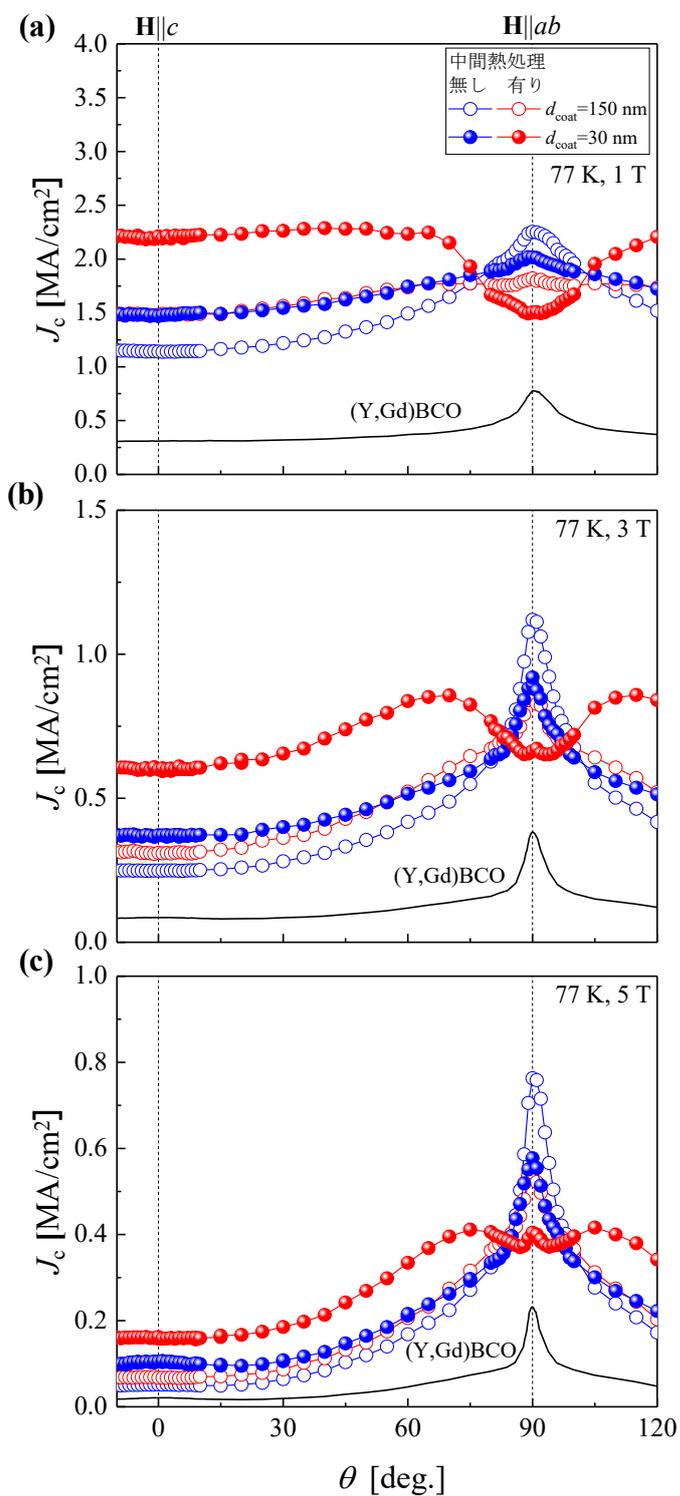


図 4.36 77 K, 各磁場における薄層化及び中間熱処理の有無による+12BZO 線材の J_c の磁場印加角度依存性.

4.4.6 薄層化技術による BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 線材の BaZrO₃ ナノ粒子の微細化メカニズム

4.3 節では中間熱処理を導入による BZO ナノ粒子を低い温度で形成させることで BZO ナノ粒子の拡散の抑制、更に(Y,Gd)BCO の成長に寄与する中間生成物が(Y,Gd)BCO の結晶成長界面にあるため BZO を取り込む時間が短くなり、その結果、BZO ナノ粒子の粗大化の抑制につながったと考えられる。一方、薄層化は 4.3.2 項で述べたように仮焼成後の Cu、Ba、Zr の元素マップから BZO 形成に寄与する Ba 及び Zr 元素は Cu 元素の多い箇所であって少なくっており、Ba 及び Zr 元素の多い領域で拡散し BZO ナノ粒子のサイズが決定すると考えられる。そこで本項では、薄層化による BZO ナノ粒子の微細化メカニズムについて考える。

図 4.37(a) BZO ナノ粒子と拡散距離 λ_{BZO} の概略図、(b) 従来の 1 回膜厚 $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$ 、(c) 薄層化した 1 回膜厚 $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ の断面における Cu、Ba、Zr の元素マップの概略図を示す。Ba 及び Zr 元素が一定とする領域を L 、BZO の拡散距離を λ_{BZO} とする。図 4.37(a) に示すように BZO ナノ粒子のサイズが λ_{BZO} で決定するとする。図 4.37(a) に示すように、Ba 及び Zr 元素の多い領域 L と BZO の拡散距離 λ_{BZO} が $L > \lambda_{\text{BZO}}$ の場合、BZO ナノ粒子は拡散が進むため大きくなる。一方、図 4.37(b) に示すように、Ba 及び Zr 元素の多い領域 L が $L < \lambda_{\text{BZO}}$ の場合、BZO ナノ粒子は拡散が抑制され微細化すると考えられる。

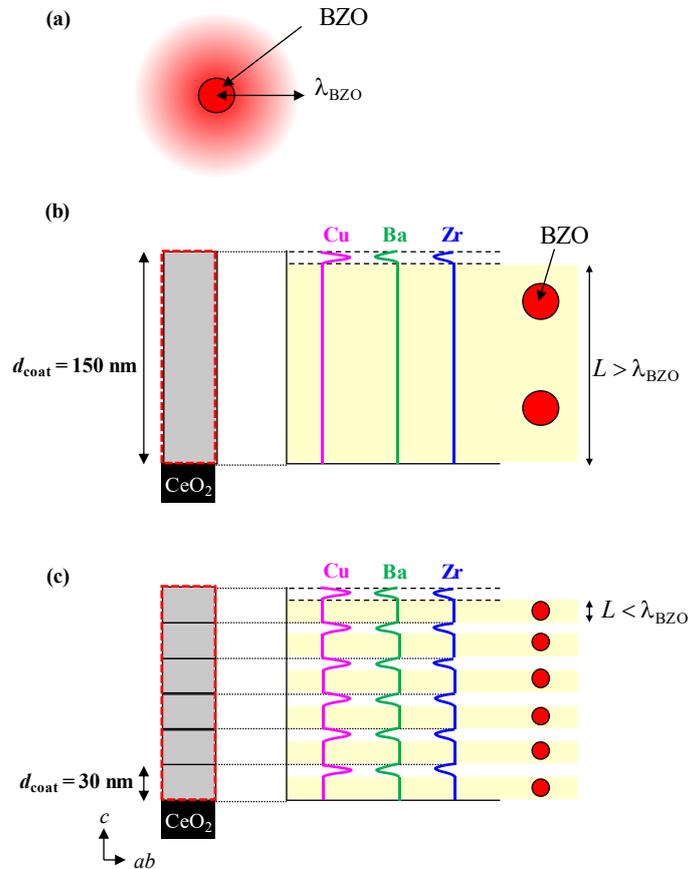


図 4.37 (a) BZO ナノ粒子の拡散距離の概略図、(b) $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$ 及び(c) $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ における BZO ナノ粒子の拡散距離制御の概略図.

4.4.7 中間熱処理導入による薄層化 BaZrO₃ ナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の BaZrO₃ ナノ粒子微細化メカニズム

4.3 節及び4.4 節で中間熱処理導入及び薄層化技術による BZO ナノ粒子のサイズ及び密度制御について議論した。加藤らは、4.3.7 項で述べた中間熱処理導入による BZO ナノ粒子微細化メカニズム以外に(Y,Gd)BCO の成長に寄与する中間生成物の CuO の内部に BZO が取り込まれ、その結果として BZO ナノ粒子が微細化したと報告している[23]。そこで、本項では、CuO 粒内に取り込まれた BZO ナノ粒子の微細化を考慮し、中間熱処理及び薄層化技術における BZO ナノ粒子の微細化メカニズムについて考える。

は低温での BZO ナノ粒子、更に(Y,Gd)BCO の成長に寄与する中間生成物の生成によって BZO を(Y,Gd)BCO が取り込む時間が早くなり、その結果、BZO ナノ粒子の粗大化の抑制につながったと考えられる。

図 4.38 に $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$ 線材における従来及び中間熱処理導入焼成における BZO ナノ粒子形成メカニズムを示す。図 4.38(b)及び(c)における焼成プロファイル概略図の番号(①~⑤、①'~⑤')は BZO ナノ粒子形成メカニズム概略図の番号に対応している。図 4.38(b)の従来焼成の場合、段階③で BZO ナノ粒子が形成し拡散することによって超伝導層に取り込まれるまでサイズが大きくなる。一方、図 4.38(b)の中間熱処理導入の場合、従来焼成に比べて低い温度段階②'で BZO が形成される。この時、図 4.38(a)に示す Cu 元素の多い領域に存在する CuO 粒子が BZO ナノ粒子を取り込む。その結果、固相の CuO 粒内に存在する BZO は拡散が抑制され段階②'での微細な BZO の状態で超伝導層に取り込まれる。

図 4.39 に $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ 線材における従来及び中間熱処理導入焼成における BZO ナノ粒子形成メカニズムを示す。図 4.39(b)及び(c)における焼成プロファイル概略図の番号(① ~ ⑤、①' ~ ⑤')は BZO ナノ粒子形成メカニズム概略図の番号に対応している。図 4.39(b)の従来焼成の場合、4.4.6 項で述べたように薄層化技術による BZO 拡散の抑制により図 4.39(b)の段階③における BZO ナノ粒子のサイズは 4.38(a)の段階③に比べて微細であると考えられる。その結果、 $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ 線材の膜内の BZO ナノ粒子のサイズは中間熱処理の有無に関わらず微細であると考えられる。一方、図 4.39(c)の中間熱処理導入の場合、薄層化による BZO ナノ粒子の拡散抑制に加えて低い温度段階②'で形成した BZO ナノ粒子を CuO が取り込む。その結果、CuO 粒内の BZO は図 4.39(b)の従来焼成に比べて微細であると考えられる。

これより、1 回膜厚の違いに関わらず中間熱処理の導入は BZO ナノ粒子の微細化させる有効な手段であると考えられる。

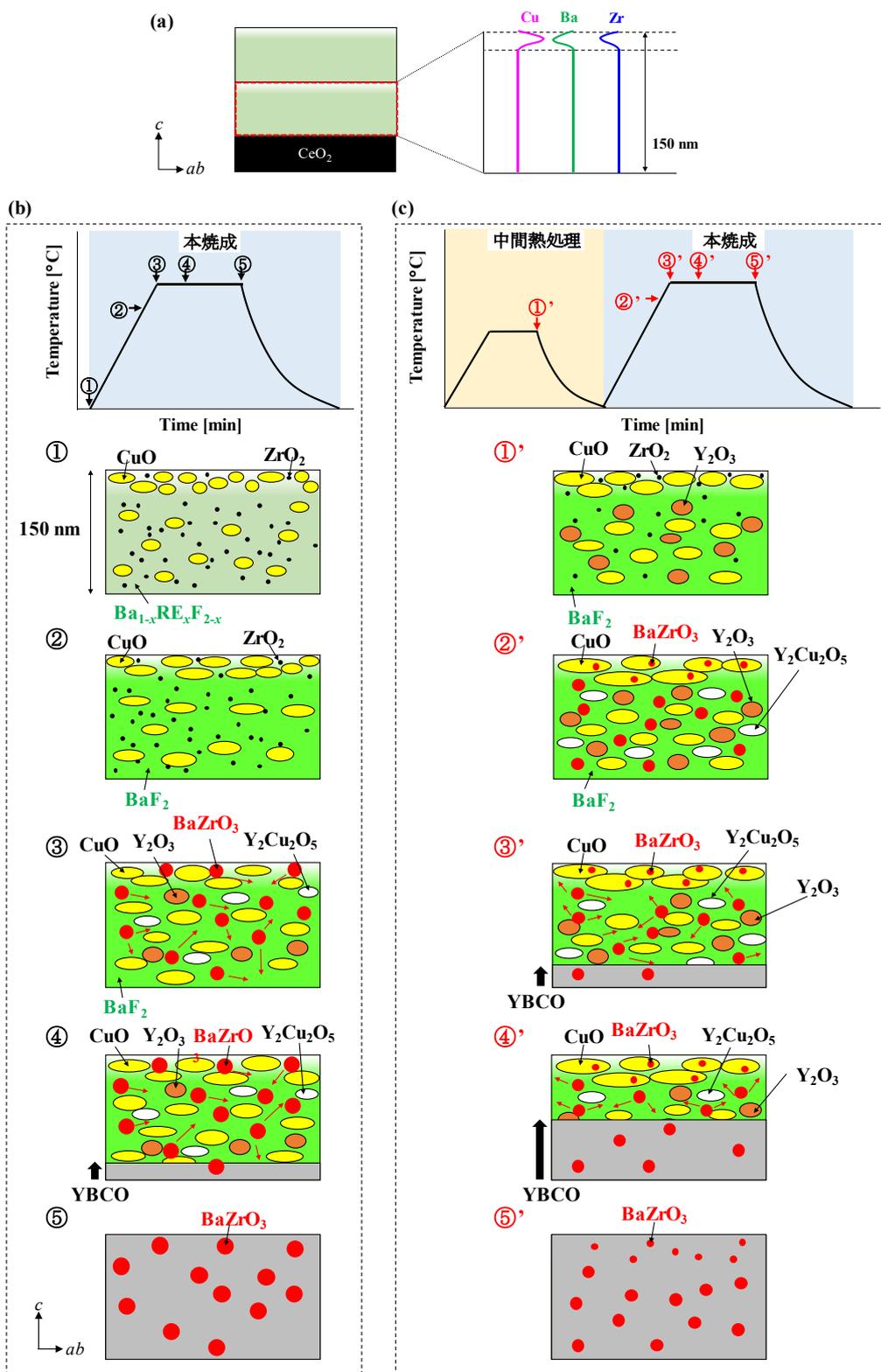


図 4.38 $d_{\text{coat}} = 150 \text{ nm}$ 線材の中間熱処理有無における BZO ナノ粒子成長プロセス.

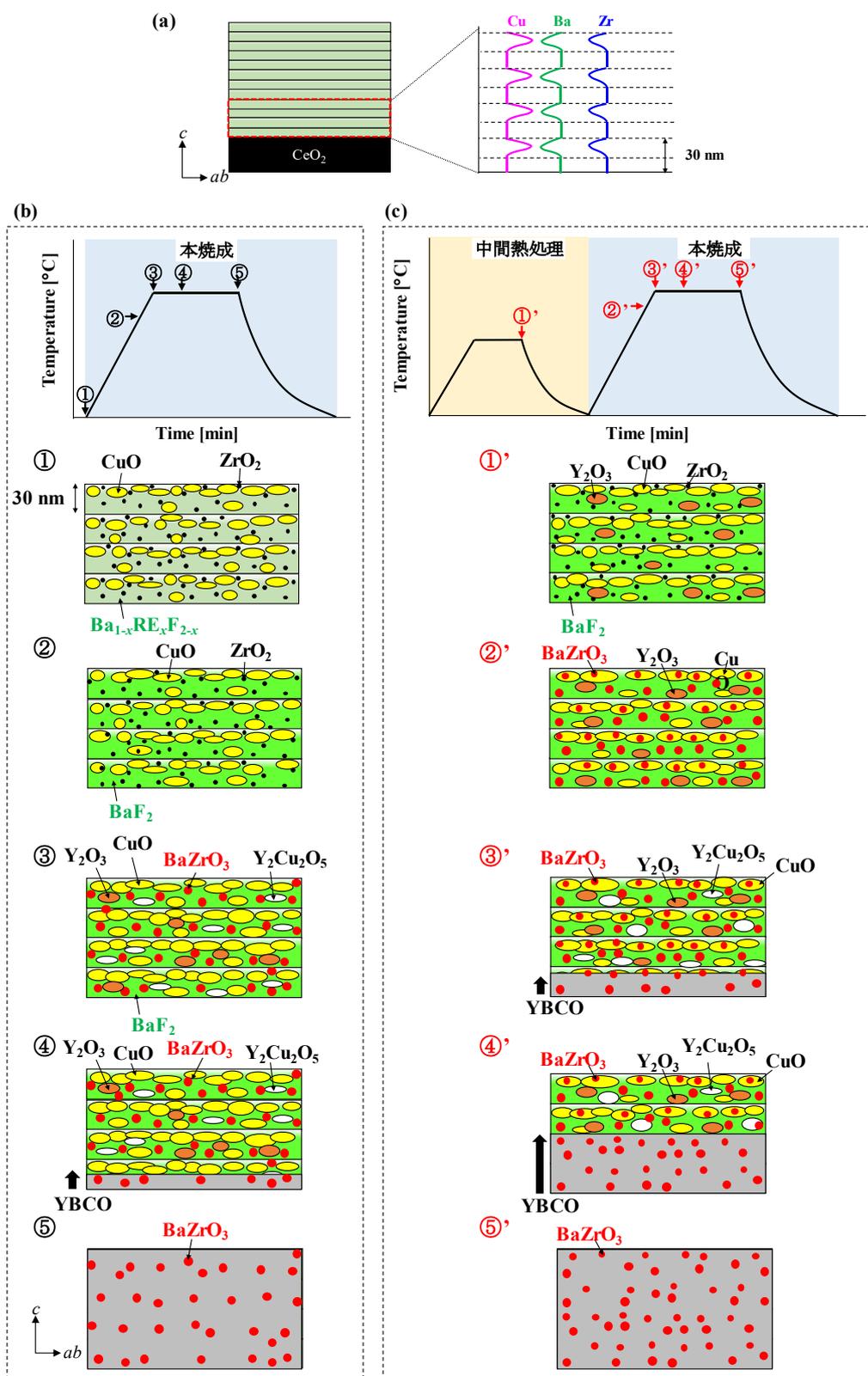


図 4.39 $d_{\text{coat}} = 30 \text{ nm}$ 線材の中間熱処理有無における BZO ナノ粒子成長プロセス.

4.5 まとめ

本章では、磁場中 J_c 特性の向上を目的に BZO ナノ粒子を(Y,Gd)BCO 線材に導入し、BZO 添加量制御、中間熱処理導入、薄層化技術を用いて BZO ナノ粒子のサイズ及び密度制御を行い、その自己磁場及び磁場中超伝導特性の評価及びその考察を行った。以下に本章で得られた結論を述べる。

- 1) TFA-MOD 法を用いてすべての BZO 添加量で+BZO 線材は 2 軸配向膜であることが分かった。また、+BZO 線材は BZO 添加量の増加に伴い(Y,Gd)BCO 層の結晶性が僅かに低下することが明らかになった。
- 2) いずれの BZO 添加量においても+BZO 線材の $T_{c,zero}$ は低下しないことが明らかになった。この理由として、BZO ナノ粒子は超伝導層の格子面に対してランダムに配向したインコヒーレントで超伝導層内部に存在するため、超伝導層の c 軸長を伸長させていないためと考えられる。
- 3) 微細構造観察の結果、BZO 添加量が 12 vol.%までにおいて、+BZO 線材の BZO ナノ粒子は、サイズを変えることなく密度が増加することが明らかになった。一方、BZO 添加量が 12 vol. %より多い場合においては BZO ナノ粒子が大きくなることが分かった。
- 4) 超伝導体積が低下したにも関わらず BZO 添加量が 12 vol.%までにおいて+BZO 線材の $J_c^{s.f.}$ は低下せずに(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い値を示した。これは、自己磁場における単一量子化磁束のピンニングとして BZO ナノ粒子が働いたためと考えられる。
- 5) BZO 添加量の異なる+BZO 線材の磁場中 J_c を評価した結果、+12BZO 線材は 77 K 及び 65 K においても最も高い磁場中 J_c を示し、77 K 及び 65 K、3 T において $J_{c,min} = 0.25$ MA/cm²、0.69 MA/cm² と(Y,Gd)BCO 線材に比べて約 3.1 倍、2.4 倍向上していることが明らかになった。
- 6) BZO ナノ粒子の微細化を目的に、本焼成前に中間熱処理を導入した結果、(Y,Gd)BCO 層の結晶性及び $T_{c,zero}$ を低下させることなく、BZO ナノ粒子が微細化していることを確認した。その結果、いずれの添加量においても+BZO(IHT)線材は+BZO 線材に比べて高い J_c を示すことを確認した。その中において+12BZO(IHT)線材が最も高い $J_{c,min}$ を示し、中間熱処理を導入していない+12BZO 線材に比べてあらゆる磁場で約 1.2 倍向上していることが明らかになった。この磁場中 J_c の向上は、中間熱処理による BZO ナノ粒子が微細化及び高密度化したことが要因と考えられる。

- 7) 中間熱処理を導入することで BZO ナノ粒子が微細化した理由は、BZO 形成に寄与する BaF₂ を仮焼成後の前駆体中に存在する固溶体(Y,Gd)F₃-BaF₂ を分解し生成することで、BZO の形成温度を下げ、拡散を抑制したことが一つの要因であると考えられる。また、中間熱処理の導入によって(Y,Gd)BCO 形成に寄与する中間生成物が生成されるため、(Y,Gd)BCO 生成温度が下がり、BZO ナノ粒子を短い時間で取り込んだことによって BZO は微細化したと考えられる。
- 8) 塗布溶液の制御により 1 回膜厚を薄層化した結果、薄層化した+12BZO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT) 線材は 77 K、1 T において $\mathbf{H} \parallel ab$ 近傍を除く $\theta=0\sim 70^\circ$ で最も高い磁場中 J_c を示すことが確認された。一方、77 K、3 及び 5 T において+12BZO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は $J_{c,\text{min}} = 0.59, 0.16$ MA/cm² と最も高い値を示し、薄層化をしていない+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT) に比べて約 2.4 倍向上を示すことが確認された。この磁場中 J_c の向上は、微細構造観察の結果から BZO 添加量が 12 vol.%においてナノ粒子サイズが微細化し、高密度化したためと考えられる。
- 9) 薄層化による BZO ナノ粒子の微細化はメカニズムについて考察した結果、BZO ノ粒子形成に寄与する Ba 及び Zr 元素を制限し、BZO の拡散距離を制限したためと考えられる。その結果、従来膜厚の $d_{\text{coat}} = 150$ nm に比べて $d_{\text{coat}} = 30$ nm の+BZO 線材の BZO ナノ粒子は 18.2 nm から 13.4nm に微細化したと考えられる。

参考文献

- [1] K. Kakimoto, Y. Sutoh, N. Kaneko, Y. Iijima, and T. Saitoh: *Physica C* **426-431** (2005) 858-865.
- [2] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, and Y. Shiohara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3275-3278.
- [3] D. Yokoe, T. Kato, H. Tobita, A. Ibi, M. Yoshizumi, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara: *J. Mater. Sci.* **48** (2012) 125-131.
- [4] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: *Nat. Mater.* **3** (2004) 439.
- [5] J. L. MacManus-Driscoll, S. A. Harrington, J. H. Durrell, G. Ercolano, H. Wang, J. H. Lee, C. F. Tsai, B. Maiorov, A. Kursumovic, and S. C. Wimbush: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 034009.
- [6] C. V. Varanasi, P. N. Barnes, J. Burke, L. Brunke, I. Maartense, T. J. Haugan, E. A. Stinzianni, K. A. Dunn, and P. Haldar: *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) L37.
- [7] C. V. Varanasi, J. Burke, L. Brunke, H. Wang, M. Sumption, and P. N. Barnes: *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 063909.
- [8] M. Miura, B. Maiorov, J. O. Willis, T. Kato, M. Sato, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Civale: *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 035008.
- [9] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, and Y. Shiohara: *Applied Physics Express* **2** (2009) 023002.
- [10] J. Gutierrez, A. Llordes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Richart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors: *Nature Mater.* **6** (2007) 367-373.
- [11] M. Miura, B. Maiorov, M. Sato, M. Kanai, T. kato, T. Izumi, S. Awaji, P. Mele, M. Kiuchi, and M. Matsushita: *NPG. Asia Materials* **9** (2017) e447.
- [12] A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, S. Sota, A. Ichinose, K. Matsumoto, and S. Awaji: *J. Cryo. Super. Soc. Jpn.* **50** (2015) 224-231.
- [13] R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More, and Goyal: *Physical Review B* **79** (2009) 014515.
- [14] M. Sato, K. Agatsuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **27** (2017) 16697934.
- [15] M. Miura, B. Maiorov, T. Kato, T. Shimode, K. Wada, S. Adachi, and K. Taneda: *Nat. Commun.* **4** (2013) 2499.

- [16] M. Miura, M. yoshizumi, T. Izumi, and Y. Shiohara: *Supercond. Sci Technol.* **23** (2010) 014013.
- [17] 木村 一成: 博士論文: 「塗布熱分解法によるイットリウム系高温超伝導線材のナノ組織制御と磁場中性能向上に関する研究」九州大学(2015).
- [18] M. Yoshizumi, D. Wesolowski, and M. J. Cima: *Physica C* **423** (205) 75.
- [19] L. M. Lifshitz, and V. V. Slyozov: *Solids* **19** (1961) 35.
- [20] C. Wagner: *Electrochem* **65** (1961) 581.
- [21] K. Nakaoka, K. Kimura, T. Kato, R. Yoshida, Y. Usui, M. Nakamura, T. Izumi, and Y. Shiohara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (2016) 16042906.
- [22] A. K. Koshelev, and A. B. Kolton: *Phys. Rev B* **84** (2011) 104528.
- [23] T. Kato, “Transmission electro microscopy study of $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductive layer containing BaZrO_3 particles”, presented at European congress and exhibition on advanced materials and process, Sevilla, Sep. 10, 2013.

第五章

BaHfO₃ ナノ粒子導入 Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材 の超伝導特性

5.1 緒言

第 3 章において TFA-MOD 法で作製した Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7-δ} ((Y,Gd)BCO)線材は YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)線材や Y_{0.77}Sm_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7-δ} ((Y,Sm)BCO)線材に比べて高い超伝導特性を示すことが明らかになった。また、TFA-MOD 法で作製した REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE = Rare Earth: REBCO)線材における長手方向の低い J_c の歩留まりの問題に対して TFA-MOD (Y,Gd)BCO 線材は広い作製ウィンドウを有する材料として、この問題解決に期待される材料の一つであることを明らかにした。

第 4 章において TFA-MOD 法で作製した BaZrO₃ (BZO)ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO (+BZO)線材を作製し、BZO 添加量の異なる+BZO 線材の磁場中超伝導特性について検討した。その結果、BZO 添加量が 12 vol.%における+BZO (+12BZO)線材が最も高い磁場中 J_c 特性を示すことが明らかになった。更に、磁場中 J_c の向上を目的に BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化の新たな手法である中間熱処理、塗布膜厚の薄層化によりナノ粒子のサイズ・密度制御により高い磁場中 J_c 特性を得ることに成功した。

TFA-MOD 法 REBCO 線材の超伝導マグネットの応用には更なる磁場中 J_c 特性の向上が必要不可欠である。第 4 章では 3 次元磁束ピンニング点の材料として BaZrO₃ を用いて、中間熱処理の導入、薄層化による膜厚制御による BZO ナノ粒子のサイズ及び密度の制御を行い、磁場中 J_c が向上することを確認したが、更なる磁場中 J_c の向上に向けて、磁束ピンニング点であるナノ粒子の更なる微細化及び高密度化が重要である。

図 5.1 に TFA-MOD 法で作製した BaMO₃ (BMO: M = Zr, Sn, Nb)ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の平面微細構造観察結果を示す。図に示すように 8 vol.%と同じ添加量においても BZO、BSO、BNO と材料が異なることサイズ及び密度が異なることが報告されている[1]。図 5.2 に示す材料の異なる BMO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の J_c の磁場印加角度依存性を示す。図より、BMO ナノ粒子が微細化及び高密度化になるにつれて磁場中 J_c が向上することが分かる。この報告は導入するナノ粒子材料によってサイズ及び密度を制御できることを示唆している。そこで本章では新たな磁束ピンニング点の材料として BaHfO₃ (BHO)を用いて BHO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性について検討する。

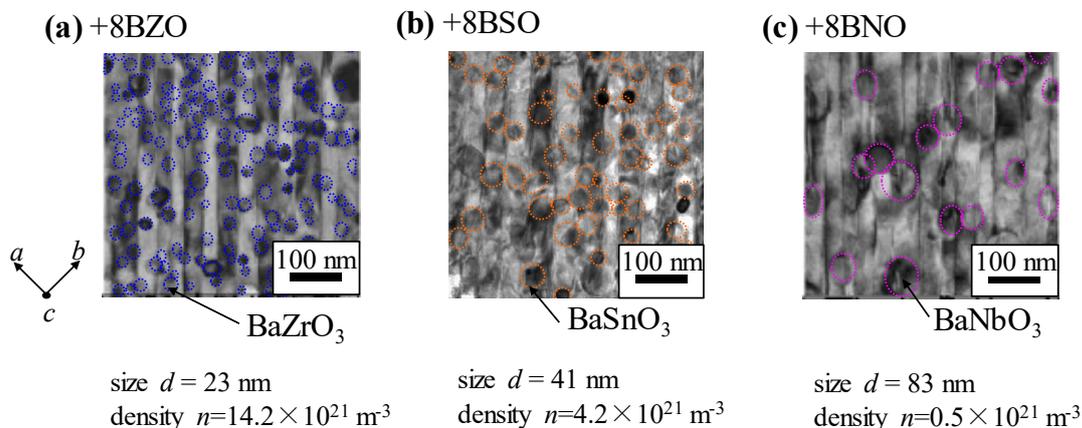


図 5.1 TFA-MOD 法で作製した 8 vol.% BMO 添加(Y,Gd)BCO 線材の平面 TEM 像[1].

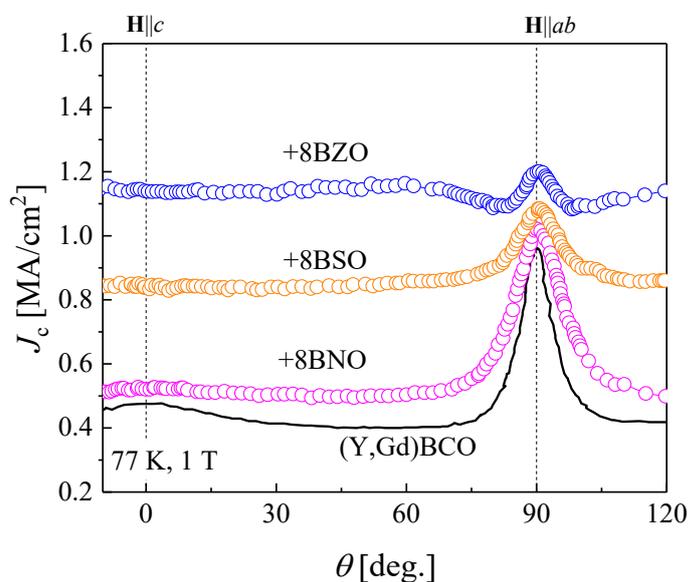


図 5.2 TFA-MOD 法で作製した 8 vol.% BMO 添加(Y,Gd)BCO 線材の 77 K, 1 T における J_c の磁場印加角度依存性[1].

5.2 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の作製

本研究では 2 種類の金属モル濃度(M)を用いて 1 回膜厚を制御した BHO ナノ粒子導入 (Y,Gd)BCO 線材を作製した。表 5.1 に使用した溶液の組成、BHO 添加量、一回膜厚、金属モル濃度を示す。仮焼膜は、金属モル濃度の異なる溶液を用いて溶液の塗布及び仮焼成を目的とする膜厚得るまで繰り返した。図 5.3 に(a) $M = 1.12 \text{ mol/L}$ 、(b) $M = 0.45 \text{ mol/L}$ における 12 vol.%BHO を添加した仮焼膜の断面微細構造観察及び組成分析を示す[2]。図に示すように Cu 元素の多い部分で Ba 及び Hf 元素が少なくなっていることが分かる。中間熱処理及び本焼成後の線材の断面構造図を図 5.4 に示す。中間熱処理及び本焼成の条件は図 5.5 に示す焼成プロファイルで行い、詳細な焼成条件は表 5.2 に示すパラメータで行った。得られた線

材の超伝導層の膜厚は図 5.4 に示すように 0.4 μm 及び 0.36 μm である。超伝導特性の評価は、図 5.6 に示す形状で行った。

本研究で使用した配向中間層を有する金属基板は Y₂O₃ ベッド層を導入した PLD-CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/Y₂O₃/Ga₂ZrO₇/Hastelloy 基板を用いて線材の作製を行った。CeO₂ バッファ層の c 軸配向性 $\Delta\omega = 0.8^\circ$ 、面内配向性 $\Delta\phi = 2.0^\circ$ である。

以後、本章では BHO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材を+BHO 線材、1 回膜厚の異なる+BHO 線材をそれぞれ+BHO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$, IHT)及び+BHO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$, IHT)線材と示す。

表 5.1 本実験で用いた溶液の組成及び金属モル濃度。

材料	組成	BaHfO ₃ 添加量 [vol. %]	1 回膜厚 d_{coat} [nm]	金属モル濃度 [mol/L]
(Y,Gd)BCO+BaHfO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	4 ~ 12	150	1.12
(Y,Gd)BCO+BaHfO ₃	Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.5:3	4 ~ 12	30	0.45

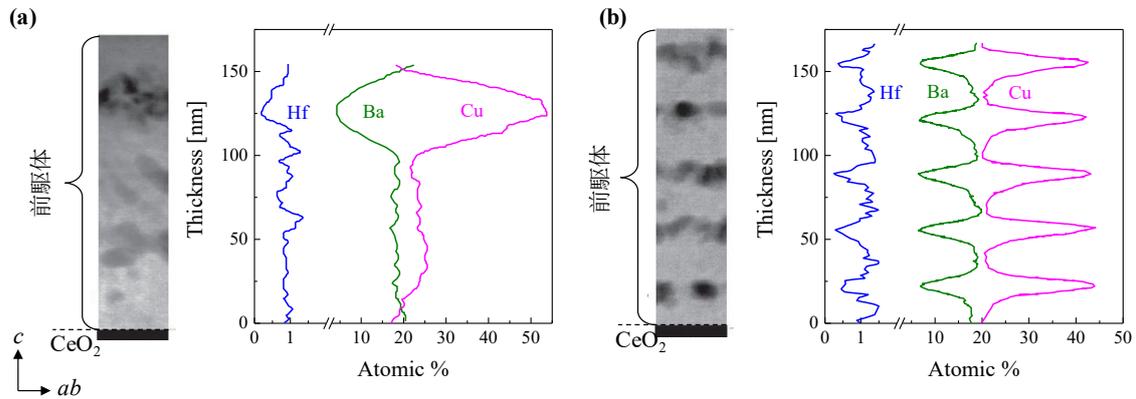


図 5.3 (a)+12BZO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$, IHT), (b) +12BZO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$, IHT)仮焼成膜の断面 TEM 像及び組成プロファイル[2].

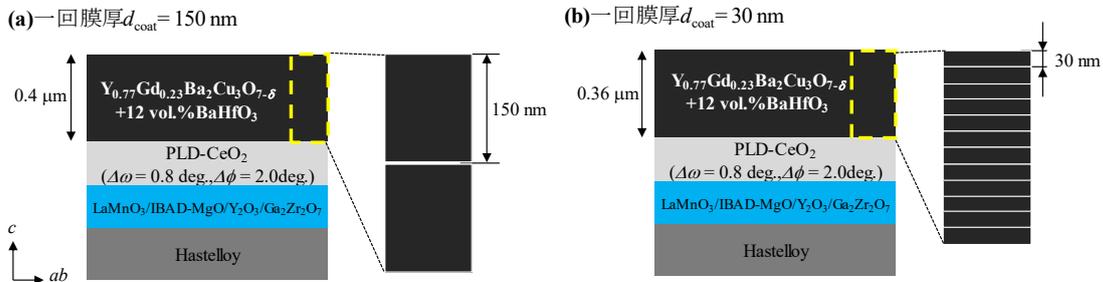


図 5.4 (a)+12BHO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$, IHT), (b) +12BHO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$, IHT)線材の断面構造図。

表 5.2 中間熱処理及び本焼成条件.

パラメータ	中間熱処理条件	本焼成条件
T_{\max} [°C]	550	720
P_1 [kPa]	40	40
$P(\text{O}_2)$ [kPa]	0.011	0.011
$P(\text{H}_2\text{O})$ [kPa]	0.04	0.04
V_g [L/min]	1	1

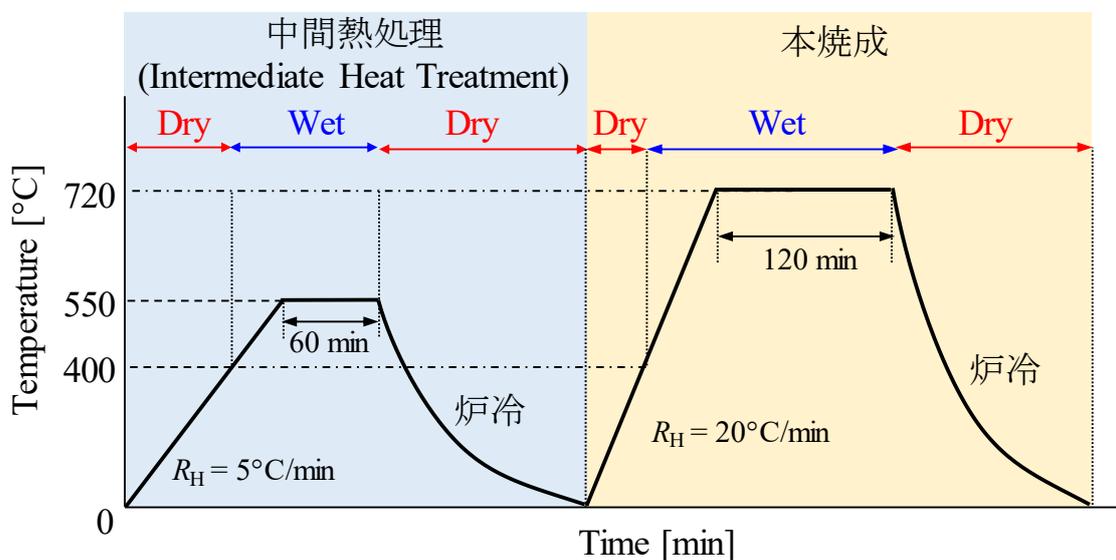


図 5.5 中間熱処理及び本焼成の熱処理プロファイル.

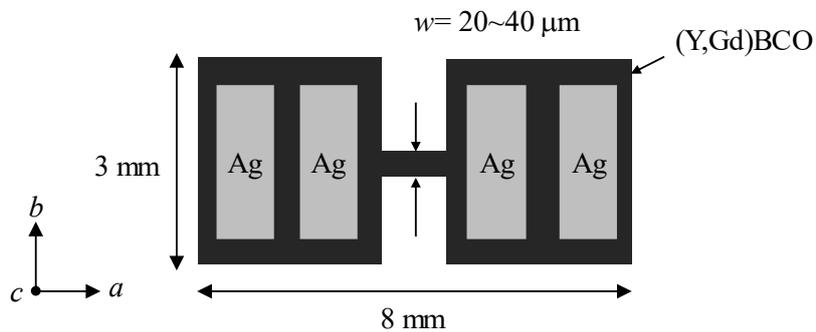


図 5.6 四端子用測定試料の平面概略図.

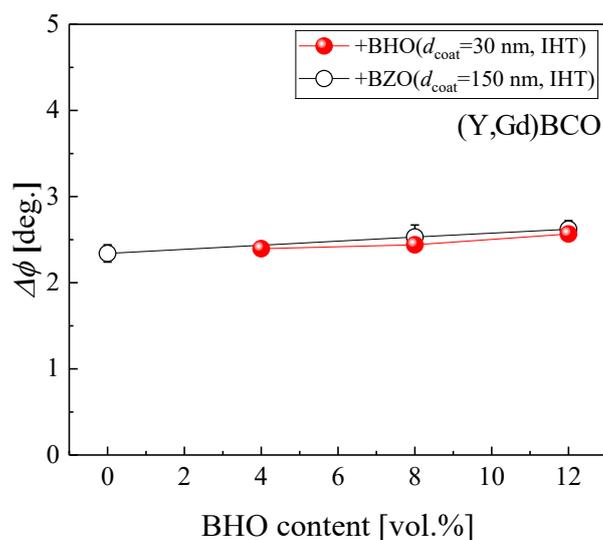


図 5.7 BHO 添加量の異なる +BHO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT), +BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の $\Delta\phi$ の BHO 添加量依存性.

5.2.1 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の結晶性

本項では、BHO 添加が+BHO 線材の結晶性に及ぼす影響について明らかにするために、XRD 法を用いて結晶性を評価する。

作製したいずれの+BHO 線材は、不純物や a 軸配向相などのピークは確認されず (Y,Gd)BCO 層の 00 l 面のピークが確認できることから c 軸配向したエピタキシャル膜が得られていることが確認できた。次に、BHO 添加量が+BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の面内配向性 ($\Delta\phi$)に及ぼす影響について検討する。図 5.7 に+BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の $\Delta\phi$ の BHO 添加量依存性を示す。図 5.7 より、+BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は (Y,Gd)BCO 線材及び +BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材とほぼ変わらない結晶性を示していることから BHO ナノ粒子導入による結晶性への影響はないことが明らかになった。

5.2.2 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の微細構造

本項では、BHO 添加量の異なる+BHO 線材のナノ粒子のサイズ及び密度が超伝導特性に及ぼす影響を検討するために、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法を用いて微細構造の評価を行った。

図 5.8 に+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の(a)Hf 元素マップ、(b)断面 TEM 像、(c)BHO ナノ粒子のサイズ分布を示す。また、+12BHO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材におけるナノ粒子のサイズ分布を比較として示す。図 5.8(a)の Hf 元素マップより、黄色のコントラストが均一に存在することから+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材における BHO ナノ粒子は膜全体に分布していることが分かる。図 5.8(b)の断面 TEM 像より、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材における BHO ナノ粒子サイズ(D_{np})は $D_{\text{np}} = 17$ nm、密度 $n_{\text{np}} = 49.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であることが分かる。図 5.8(c)のナノ粒子のサイズ分布より、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は+12BHO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線

材に比べてサイズが微細化しており、 $D_{np} = 7 \text{ nm}$ 、密度 $n_{np} = 80 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ である。更に、サイズ分布の幅を比較すると+12BHO($d_{coat}=30 \text{ nm}$, IHT)線材は+12BHO($d_{coat}=150 \text{ nm}$, IHT)線材に比べてシャープになっていることが分かる。これは薄層化が BHO の拡散を抑制し、ナノ粒子サイズを制御したためと考えられる。

また、図 5.8(b)より BHO ナノ粒子が導入され膜全体に積層欠陥(白矢印)が存在していることが分かる。同様な結果は、BZO ナノ粒子を導入した YBCO 薄膜で確認されている[3]。これらの積層欠陥は、 $\mathbf{H} \parallel ab$ における磁束ピンニング点として知られている。

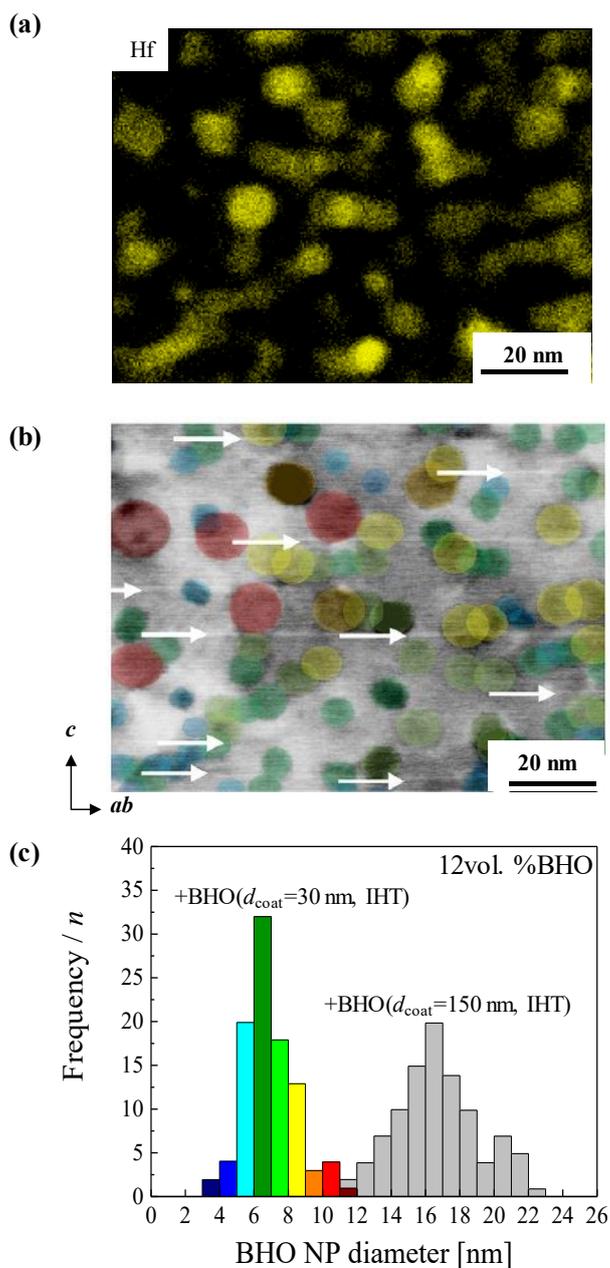


図 5.8 +12BHO($d_{coat}=30 \text{ nm}$, IHT)線材の(a)Hf 元素マップ、(b)断面 TEM 像、(c)BHO ナノ粒子のサイズ分布[2].

5.2.3 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の自己磁場 J_c 特性

本項では、+BHO 線材のナノ粒子のサイズ及び密度の違いが自己磁場 J_c 特性に及ぼす影響を検討するために、異なる BMO 添加量の+BMO 線材と比較する。

図 5.9 に BHO 添加量の異なる+BHO 線材の(a)ナノ粒子密度(n_{np})、(b)77 K における自己磁場 J_c ($J_c^{s.f.}$)を示す。また、BMO(M=Nb, Sn, Zr)添加量の異なる+BMO 線材を比較として示す[2]。図 5.9(a)より、ナノ粒子の密度は BNO、BSO、BZO、BHO の順に増加していることが分かる。また、+BHO 及び+BZO 線材において 1 回膜厚 $d_{coat} = 150$ nm を $d_{coat} = 30$ nm にすることでナノ粒子密度が増加している。+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は 12BHO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材に比べて密度が 1.6 倍増加している。これは、いずれの BMO 材料においても IHT 及び薄層化によるサイズ及び密度制御は効果的であることを示唆している。

ナノ粒子のサイズにおいても BMO 材料に大きく依存していることが分かる。 $d_{coat} = 150$ nm における BNO ナノ粒子のサイズは $D_{np} = 83$ nm に対して BHO ナノ粒子サイズは $D_{np} = 17$ nm と微細化していることが分かる。この BMO 材料によるサイズの違いは、PLD 法では超伝導層に対してコヒーレント成長する BMO ナノロッドは格子定数や弾性係数から BMO のサイズが異なることが説明されている[4]。一方、MOD 法の場合、超伝導層に対してインコヒーレント成長であるため格子定数や弾性係数からナノ粒子のサイズは説明できない。そのため、BMO 材料のナノ粒子サイズの違いは核生成温度に起因すると考えられており。TFA-MOD 法で作製された+BMO 線材の高分解能 XRD による評価より BMO の核生成温度 (T_{BMO})は $T_{BNO} > T_{BSO} > T_{BZO} > T_{BHO}$ となっていることが報告されている[2]。

図 5.9(b)より、+BHO ナノ粒子はいずれの d_{coat} においても(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い $J_c^{s.f.}$ を示していることが分かる。+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は $J_c^{s.f.} = 5.5$ MA/cm² と (Y,Gd)BCO 線材に比べて約 1.3 倍向上している。+BZO 線材において 12 vol.%までは (Y,Gd)BCO 線材とほぼ変わらない $J_c^{s.f.}$ を示している。一方、BZO 添加量が 12 vol.%以上の場合、 $J_c^{s.f.}$ は低下している。この $J_c^{s.f.}$ の低下は、高 BZO 添加による BZO ナノ粒子の凝集による粗大化が電流を障害したと考えられる。

図 5.10 に 12 vol.%における様々な+BMO 線材の 77 K における $J_c^{s.f.}$ のナノ粒子密度依存性を示す。同じ BMO 添加量において、密度の増加に伴い $J_c^{s.f.}$ は線形的に増加していることが分かる。ここで、要素的ピンニング力(f_p)、ナノ粒子の密度(n_{np})を用いて $J_c^{s.f.}$ は

$$J_c^{s.f.} = \frac{f_p \times n_{np}}{\mu_0 H} \quad (5.1)$$

と表すことができる。上式より、 $J_c^{s.f.}$ は n_{np} の増加に伴い増加することが分かる。図中の赤破線に $J_c^{s.f.} \propto n_{np}$ の関係を示す。図より、 $J_c^{s.f.}$ は n_{np} と比例関係でありよく一致していることが分かる。また、3次元磁束ピンニング点を有する場合の $J_c^{s.f.}$ は

$$J_c^{s.f.} \propto \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda_a\lambda_c d_{np}} \ln \frac{d_{np}}{\xi_c} \quad (5.2)$$

と表すことが知られている[5]。ここで、 ϕ_0 は磁束量子、 d_{np} はナノ粒子間隔、 λ_a 及び λ_c は ab

面方向及び c 軸方向における磁場侵入長、 ξ_c は c 軸方向におけるコヒーレンス長である。図 5.10 に破線で(5.2)式を用いた $J_c^{s.f.}$ の BMO ナノ粒子密度依存性を示す。図より、理論式とよく一致していることがわかる。よって、 $J_c^{s.f.}$ の向上はナノ粒子の密度に大きく影響している。

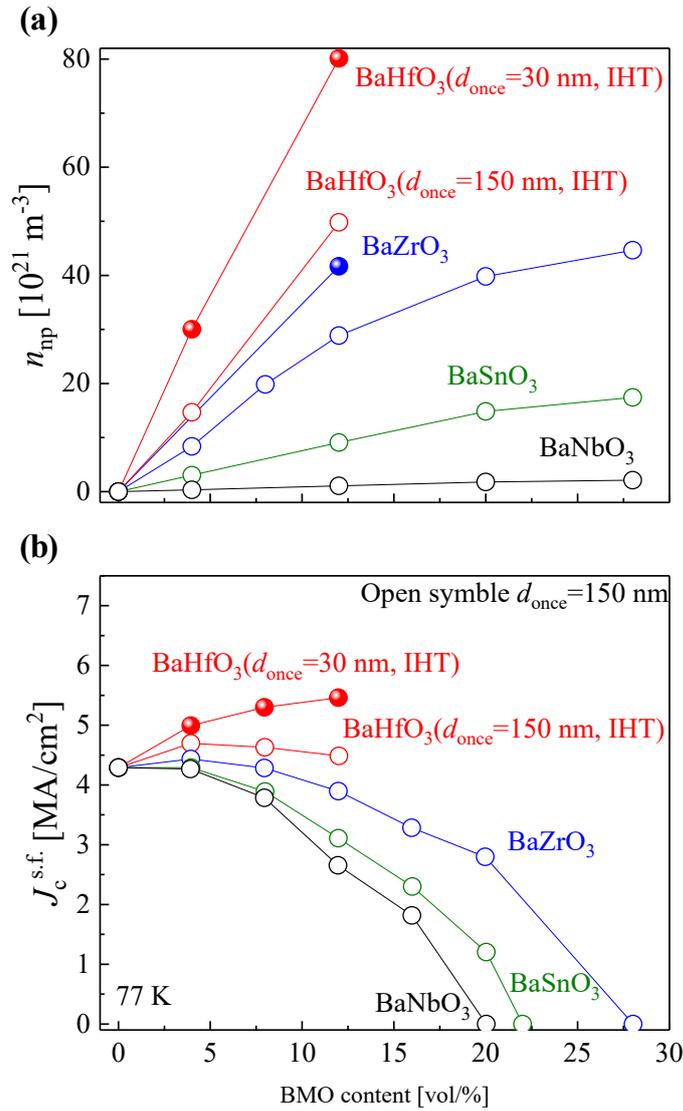


図 5.9 +BMO 線材の(a)BMO ナノ粒子の密度及び (b)77 K における $J_c^{s.f.}$ の BMO 添加量依存性。

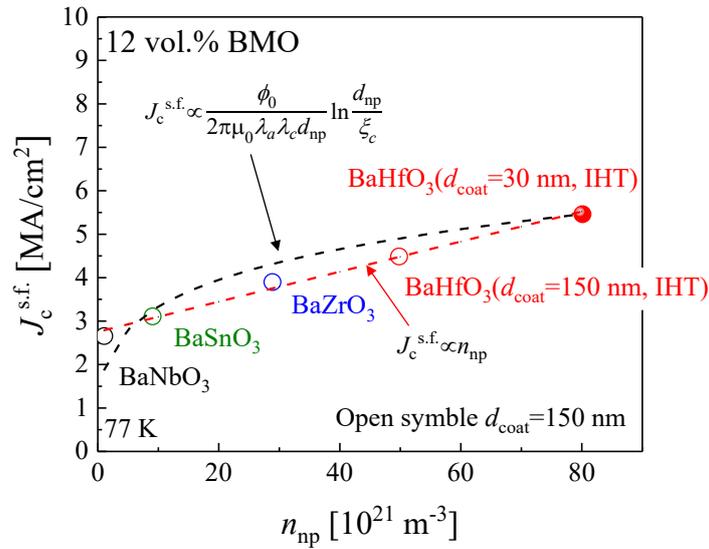


図 5.10 12 vol. % BOM 添加における+BOM 線材の 77 K における $J_c^{s.f.}$ の BMO ナノ粒子密度依存性[2, 4].

5.2.4 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の T_c 特性

前項では BMO 添加量が 12 vol% において、BMO ナノ粒子の増加に伴い $J_c^{s.f.}$ が向上することが明らかになった。更に、+BHO 線材は BHO 添加量を増加に伴い $J_c^{s.f.}$ が向上することが確認された。一般的に J_c は $(1-T/T_{c,zero})^{1.5}$ と比例関係である。そこで、BHO ナノ粒子が+BHO 線材の $T_{c,zero}$ に及ぼす影響について検討する。

図 5.11 に BHO 添加量の異なる+BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の(a) c 軸長、(b) $T_{c,zero}$ 、(c) 77 K における $J_c^{s.f.}$ を示す。ここで図 5.11(a)の c 軸長の算出は NR 関数を用いて算出した。また、図 5.11 の挿入図は(Y,Gd)BCO 線材の c 軸長、 $T_{c,zero}$ 、 $J_c^{s.f.}$ で規格化した値の添加量依存性を示す。また、PLD 法で作製した BHO ナノロッド導入 REBCO(PLD-BHO ナノロッド)薄膜及び Y₂O₃ ナノ粒子導入 REBCO(PLD-Y₂O₃ ナノ粒子)薄膜を比較として示す[6, 7]。PLD 法で作製した薄膜はいずれも MOD 法とは異なり磁束ピンニング点となる BHO ナノロッド及び Y₂O₃ ナノ粒子は超伝導相に対してコヒーレント成長している。図 5.11(a)より、インコヒーレント ナノロッド及びナノ粒子を有する PLD 薄膜は添加量の増加に伴い c 軸長が伸長している。一方、インコヒーレント BHO ナノ粒子を有する+BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材と同様の c 軸長を示しており添加量の増加に伴う c 軸長の変化はないことが分かる。これは $T_{c,zero}$ 及び $J_c^{s.f.}$ においても同様の傾向が確認されており、PLD-BHO ナノロッド薄膜及び PLD-Y₂O₃ ナノ粒子薄膜は添加量の増加に伴い $T_{c,zero}$ 及び $J_c^{s.f.}$ が低下していることが分かる。一方、+BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材において添加量の増加に伴い $T_{c,zero}$ は変わらずに $J_c^{s.f.}$ は増加している。

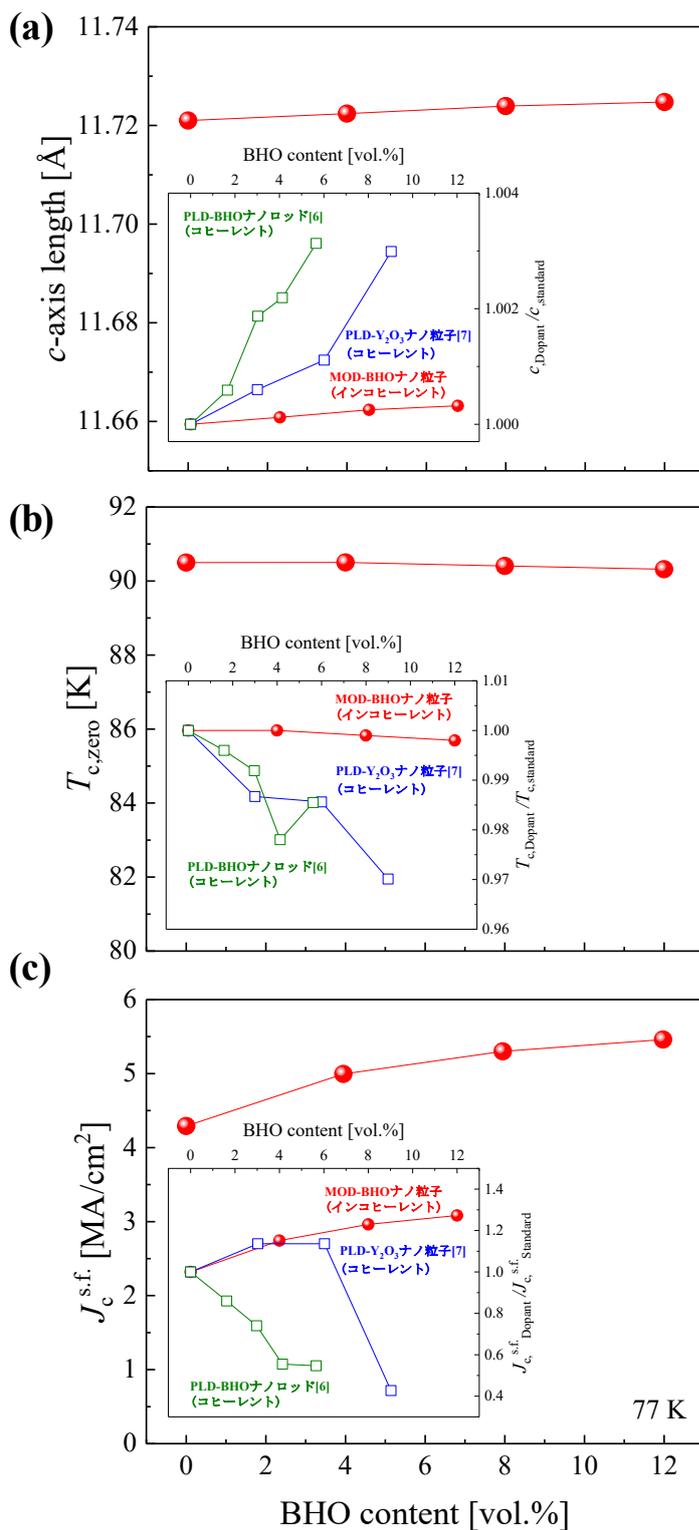


図 5.11 BHO 添加量の異なる +BHO ($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT) 線材の (a) c 軸長, (b) $T_{c,zero}$, (c) 77 K における $J_c^{s.f.}$ [2]. 挿入図には PLD 法で作製した BHO ナノロッド導入薄膜及び Y₂O₃ 導入薄膜を比較として示す [6, 7].

PLD 法で作製された BZO ナノロッド導入 YBCO 薄膜において、BZO ナノロッドと超伝導相との界面において c 軸長が伸長し、酸素欠損により $T_{c,zero}$ が低下することが知られている[8]。そこでインコヒーレント BHO ナノ粒子が超伝導層に及ぼす影響を調べるために微細構造観察における結晶構造像を Geometrical Phase Analysis (GPA)を用いて局所的格子歪を評価する。図 5.12 に(a)PLD-BHO ナノロッド、(b)MOD-BHO ナノ粒子の高解像度平面 TEM 像及び歪マップを示す。図 5.12(a)より PLD ナノロッドの場合、ナノロッドと超伝導相との界面における引張及び圧縮ひずみは約 10 nm 以上の範囲で確認できる。一方、図 5.12(b)より MOD ナノ粒子の場合、引張及び圧縮ひずみはインコヒーレントナノ粒子と超伝導相との界面で約 2 nm の領域で確認できる。よって、コヒーレントナノロッドは超伝導相に引張及び圧縮ひずみを与え、この領域が低 $T_{c,zero}$ 領域となる。その結果、添加量の増加に伴い低 $T_{c,zero}$ 領域が重なり電流の流れを阻害し、 $J_c^{s.f}$ を低下させたと考えられる。一方、インコヒーレントナノ粒子は超伝導相に格子歪を与えないため、 $T_{c,zero}$ を低下させずに添加量の増加に伴い $J_c^{s.f}$ が増加したと考えられる。

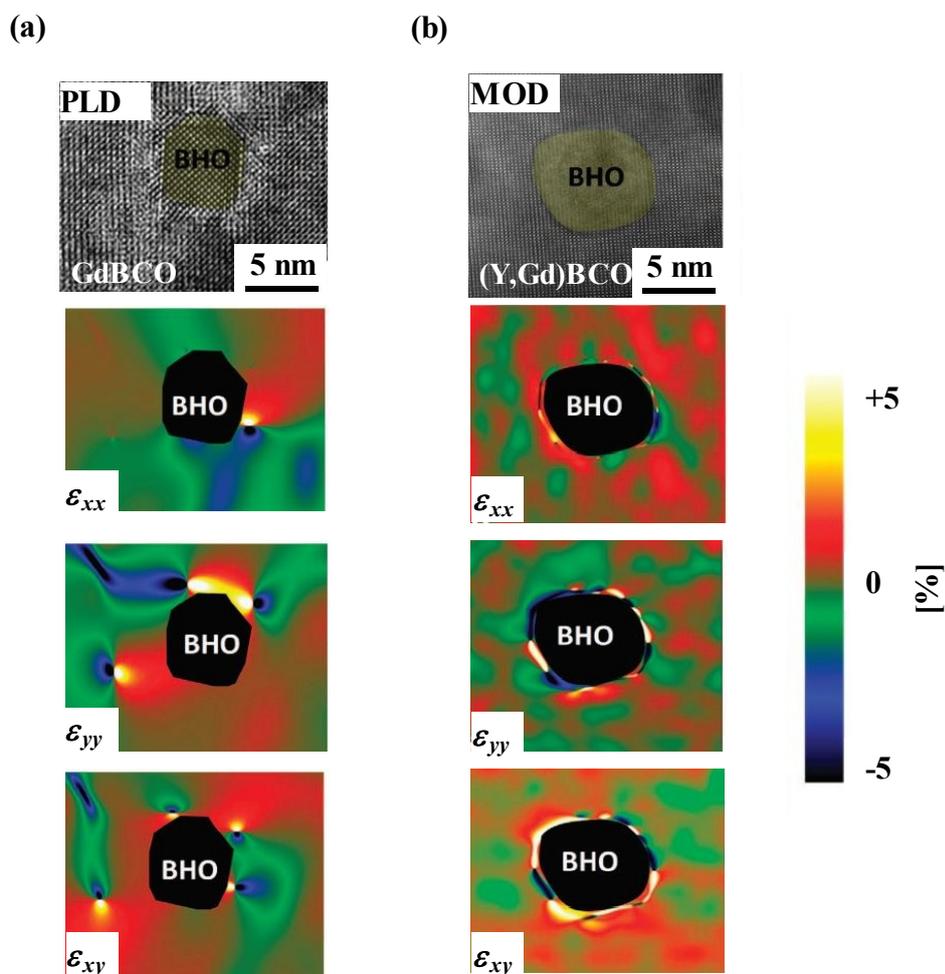


図 5.12 (a)PLD-BHO ナノロッド、(b)MOD-BHO ナノ粒子の高解像度平面 TEM 像及び歪マップを示す[2].

5.2.5 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の磁場中 J_c 特性

前項までは MOD 法で作製した+BHO 線材の場合、BHO ナノ粒子は超伝導相に対してインコヒーレントであるため超伝導相に影響を与えずに高密度にナノ粒子を導入することが出来ることを明らかにした。その結果、BHO 添加量の増加に伴い+BHO 線材の $J_c^{s.f.}$ は増加することが明らかになった。そこで本項では、BHO ナノ粒子が+BHO 線材の磁場中 J_c に及ぼす影響について検討する。

図 5.13 に+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の $\mathbf{H}\parallel c$ における(a)77 K、(b)65 K、(c)26 K における J_c の磁場依存性を示す。また、+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材及び(Y,Gd)BCO 線材を比較として示す。図 5.13 に $J_c/J_c^{s.f.} = 0.9$ となる磁場($\mu_0 H^*$)をそれぞれ矢印で示す。ここで、 $\mu_0 H^*$ は単一量子化磁束が磁束ピンニング点に捕捉されている領域である。図に示すように $\mu_0 H^*$ は、いずれの測定温度においてもナノ粒子の増加に伴い増加している。この傾向は、BZO ナノ粒子を導入した異なる超伝導薄膜においても確認されている[9]。(Y,Gd)BCO 線材はいずれの測定温度において中間磁場で $J_c \propto \mu_0 H^\alpha$ の依存性に従って J_c が急激に低下している。この時の乗数 α は $\alpha = 0.63 \sim 0.7$ であり、他の報告例と一致する[10]。+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材は、77 K 及び 65 K において $J_c \propto \mu_0 H^\alpha$ の依存性に従わず J_c は非線形に低下していることが分かる。しかし、26 K においては $J_c \propto \mu_0 H^\alpha$ の依存性に従い J_c が急激に低下している。一方、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材はいずれの測定温度においても $J_c \propto \mu_0 H^\alpha$ の依存性に従わず非線形に J_c が低下している。これは、全て測定温度において BHO ナノ粒子が磁束ピンニング点として働いていることを示している。

5.2.5 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の J_c の磁場印加角度依存性

BHO ナノ粒子は $\mathbf{H}\parallel c$ において広い温度範囲で磁束ピンニング点として働くことが明らかになった。そこで本項では、BHO ナノ粒子が+BHO 線材の磁場印加角度依存性に及ぼす影響を検討する。

図 5.14 に+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の(a)77 K、(b)65 K、(c)26 K における 3 T の J_c の磁場印加角度依存性を示す。また、+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材及び(Y,Gd)BCO 線材を比較として示す。いずれの線材において確認できる $\mathbf{H}\parallel ab$ のピークは積層欠陥が磁束ピンニング点として働いているためである。(Y,Gd)BCO 線材における $\mathbf{H}\parallel c$ のピークは c 軸方向の相関ピンニングとして有効な双晶欠陥が寄与している[11, 12]。+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材の 77 K 及び 65 K の J_c は(Y,Gd)BCO 線材に比べてあらゆる角度で高い値を示している。しかし、26 K では(Y,Gd)BCO 線材とほぼ同程度の値を示している。一方、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材はすべての測定温度であらゆる角度で高い J_c を示すことが確認された。図 5.15 に+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材の(Y,Gd)BCO 線材に比した J_c の向上率 ($J_{c,\text{min}}^{\text{BMO}}/J_{c,\text{min}}^{\text{(Y,Gd)BCO}}$) の温度依存性を示す。図より、高温側において+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材の $J_{c,\text{min}}$ は 2 倍以上に対して、低温側では 1.5 倍程度である。一方、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材はあらゆる温度領域で $J_{c,\text{min}}$ が 4 倍以上増加していることが確認された。

図 5.14(a)及び(b)に示すように+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は、MOCVD 法で作製された BZO ナノロッド導入 REBCO 薄膜や PLD 法で作製された BZO ナノロッド導入 REBCO 薄膜に比べて全てに磁場印加角度で高い J_c を示していることが確認できる[13-15]。ナノ粒子を導入した(Y,Gd)BCO 線材はナノロッド導入薄膜に比べて全ての磁場印加角度で J_c が向上していることが分かる。

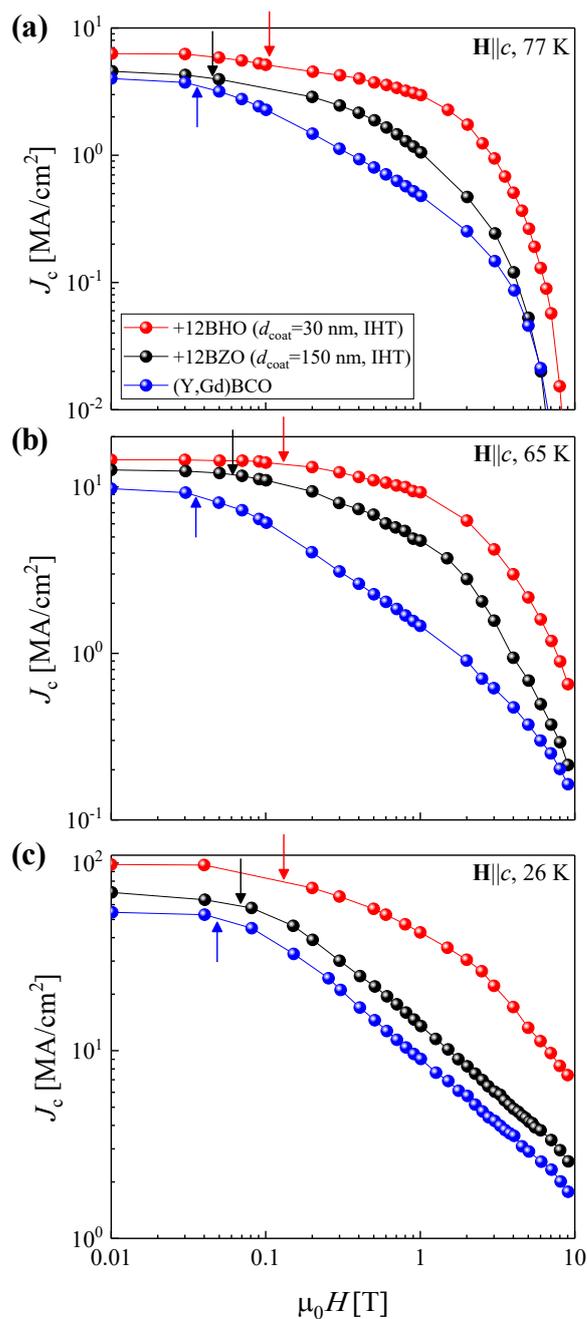


図 5.13 +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT), +12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)及び(Y,Gd)BCO 線材の(a)77 K, (b)65 K, (c)26 K における J_c の磁場依存性($\mathbf{H}||c$) [2].

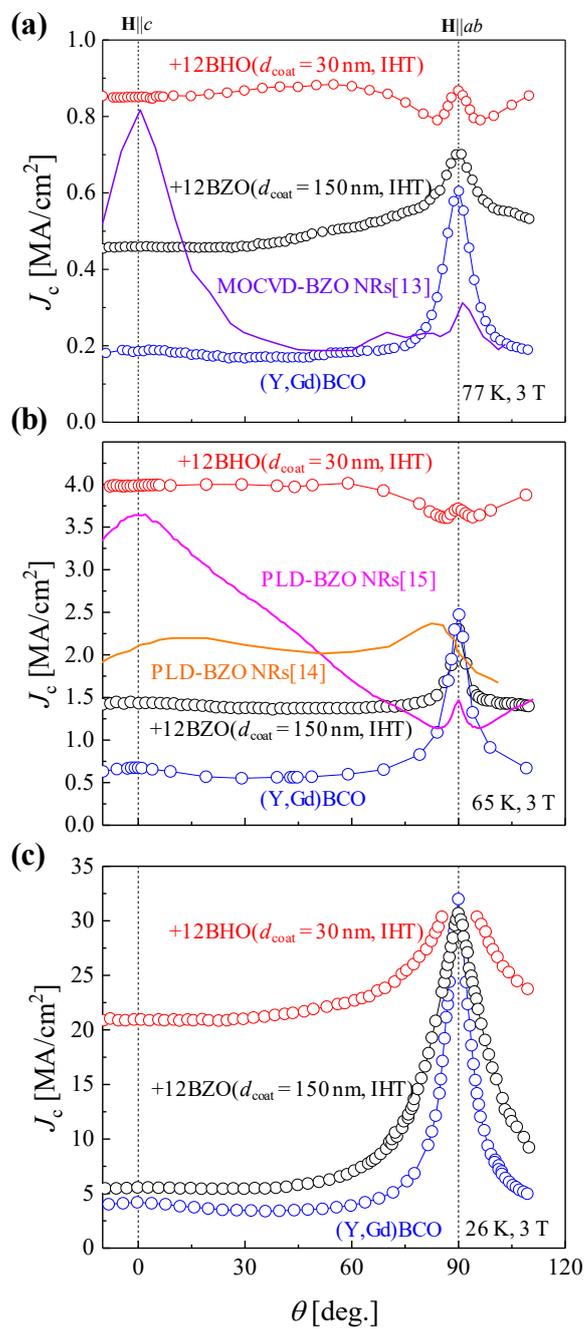


図 5.14 +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT), +12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材及び(Y,Gd)BCO線材の(a)77 K, (b)65 K, (c)26 Kにおける J_c の磁場印加角度依存性[2].

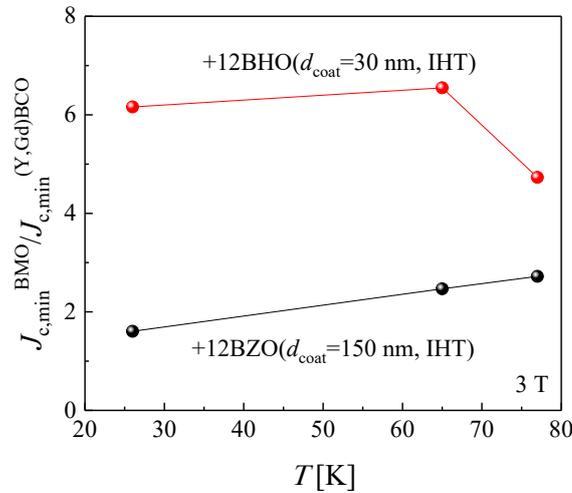


図 5.15 +12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材の 3 T における $J_{c,min}^{BMO} / J_{c,min}^{(Y,Gd)BCO}$ の温度依存性[2].

5.2.6 ナノ粒子のサイズと磁束のサイズの関係

ナノ粒子サイズの異なる+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材で磁場中 J_c の温度依存性は異なる振る舞いを示すことが明らかになった。そこで、本項では、ナノ粒子及び磁束のサイズの関係から、磁場中 J_c 特性に及ぼす影響について考える。

図 5.16 に(a)77 K、65 K、26 K における磁束とナノ粒子のサイズの概略図、(b)磁束のサイズ($2\xi_{ab}$)とナノ粒子のサイズ(D_{np})の $D_{np}/2\xi_{ab}$ の温度依存性を示す。+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材の場合、77 K 及び 65 K においては $D_{np}/2\xi_{ab} = 1.8$ 及び 2.5 であり図 5.13(a)及び(b)から考えると有効な磁束ピンニングサイズである。一方、26 K においては $D_{np}/2\xi_{ab} = 4$ であり図 5.13(c)から考えると有効な磁束ピンニング点ではない。これは磁束サイズに対してナノ粒子のサイズが大きい場合にはナノ粒子内で磁束が動くためピンニング効果が低くなると考えられる。この結果はナノ粒子のサイズが磁束のサイズの 3 倍程度まで有効である報告と一致する[9].

一方+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の場合、77 K、65 K 及び 26 K のいずれの温度においても図 $D_{np}/2\xi_{ab}=0.7, 1.1, 1.8$ であり図 5.13 に示した実験結果から考えると有効な磁束ピンニングサイズであると考えられる。このため、5.14 に示したようにすべての温度において+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は、(Y,Gd)BCO 線材に比べて 5~6 倍以上の $J_{c,min}$ を示したと考えられる。

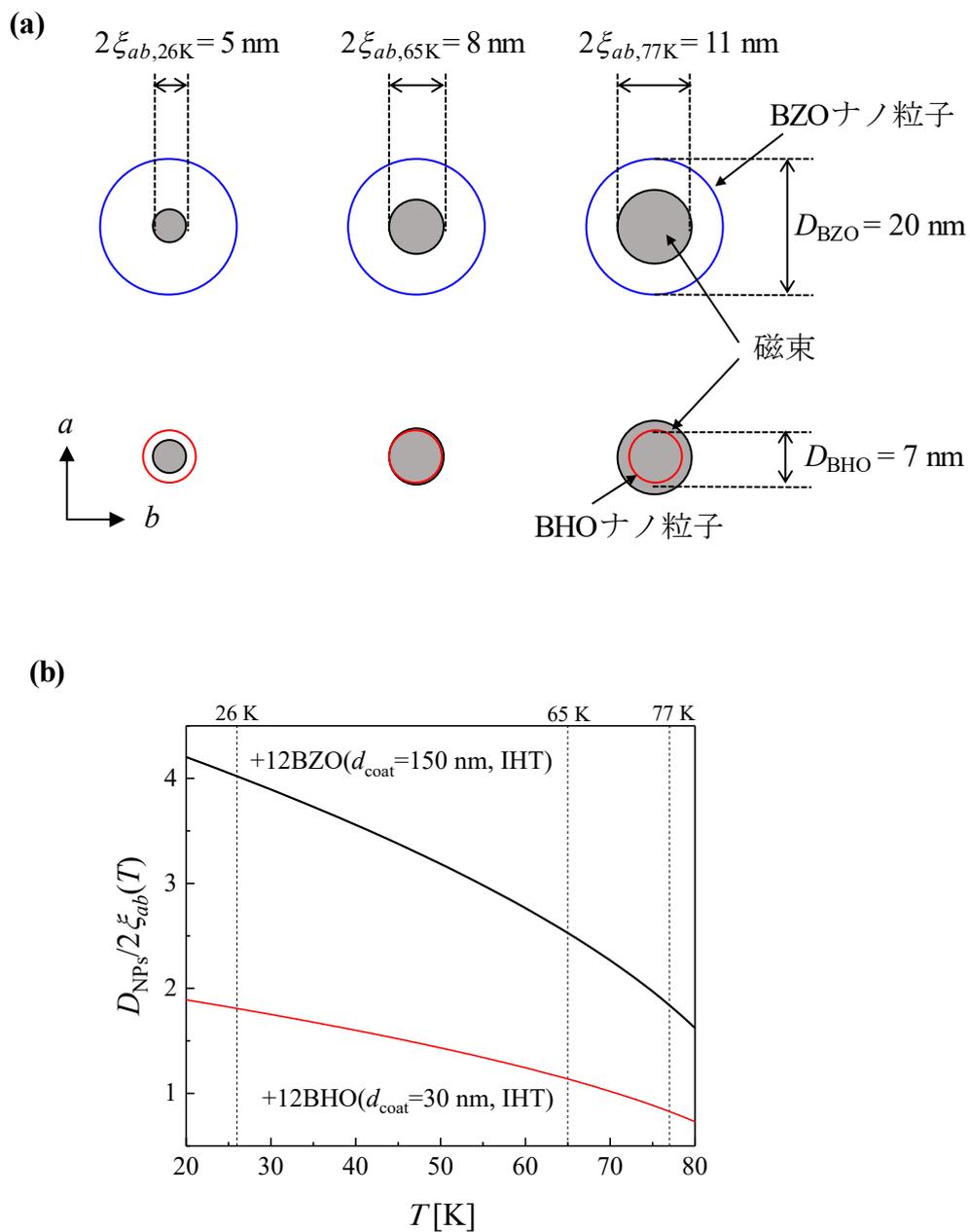


図 5.16 +12BHO($d_{\text{coat}}=30 \text{ nm}$, IHT)線材及び+12BZO($d_{\text{coat}}=150 \text{ nm}$, IHT)線材の(a) ナノ粒子サイズと磁束サイズの概略図, (b) $D_{\text{NPs}}/2\xi_{ab}$ の温度依存性[2].

5.2.6 BaHfO₃ 添加(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の磁束クリープ特性

1.4.3 項で述べたように超伝導体における J_c は時間とともに減少することが知られている。この時の磁束クリープレート(磁束の熱振動) S は $S = -d(\ln(J_c))/d(\ln(t))$ と表すことが出来る。この S は超伝導線材のマグネット応用などの長時間運用を考える際に重要なパラメータである。 S は小さいほど磁束の熱振動が抑制されていることを意味しており、磁束ピンニング点の導入や微細構造の違いに大きく影響する[16-19]。そこで、本項では BHO ナノ粒子が +12BHO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材の磁束クリープに及ぼす影響について検討する。

図 5.17 に(a)+12BHO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材の $\mathbf{H} \parallel c$ 、3 T の S の温度依存性、(b) $\mathbf{H} \parallel c$ 、65 K における S の磁場依存性を示す。また、+12BZO($d_{\text{coat}} = 150$ nm, IHT)線材及び(Y,Gd)BCO 線材を比較として示す。図 5.17(a)より、+12BZO($d_{\text{coat}} = 150$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べて有効な磁束ピンニング点として働く温度領域(> 50 K)において低い S を示している。一方、+12BHO($d_{\text{coat}} = 30$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べてすべての温度領域において低い S を示している。よって、BHO ナノ粒子はあらゆる温度領域で磁束の熱振動を抑制していると考えられる。

図 5.17(b)より、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べてすべての磁場範囲で低い S を示している。 S が急峻に立ち上がる磁場に着目すると、+12BZO($d_{\text{coat}} = 150$ nm, IHT)線材は $\mu_0 H = 1.5$ T 程度である。一方、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は $\mu_0 H = 3.5$ T 程度である。この違いはナノ粒子及び磁束間隔に大きく関係している[2]。このことより、+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材に比べて高磁場まで磁束の熱振動を抑制することが明らかになった。

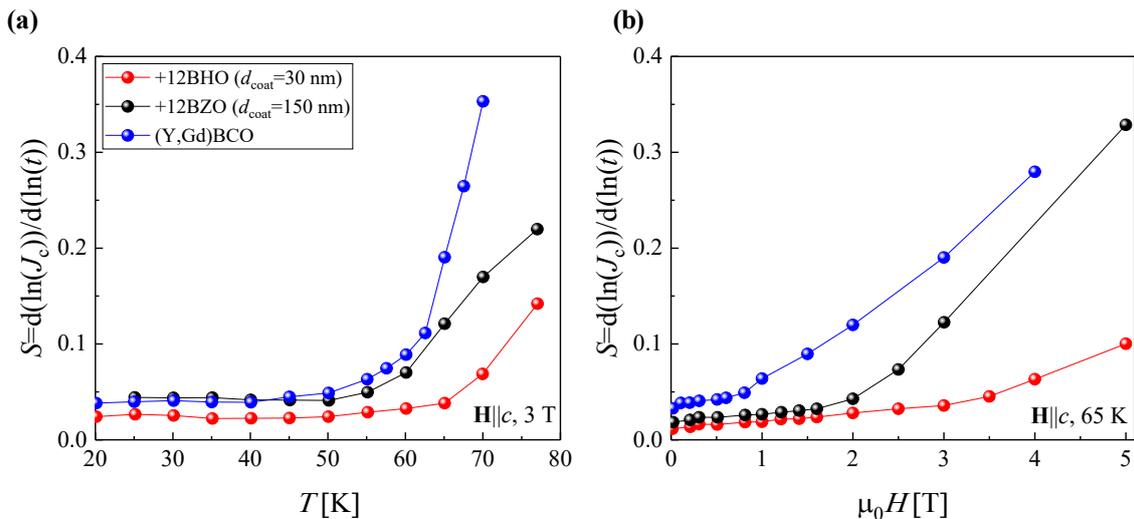


図 5.17 +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)、+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)及び(Y,Gd)BCO 線材の磁束クリープレートの(a)温度依存性、(b) $\mathbf{H} \parallel c$ 、65 K における磁場依存性[2]。

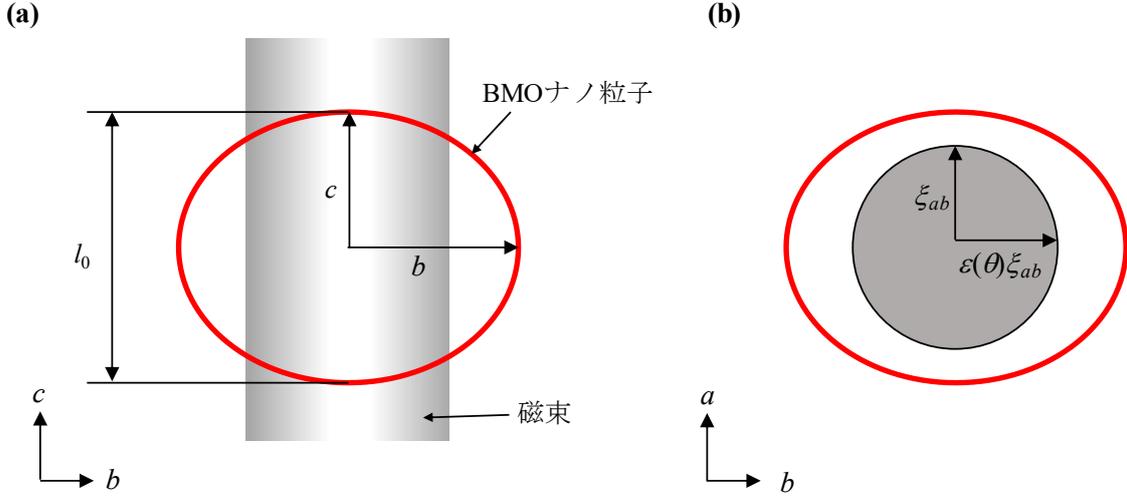


図 5.18 BMO ナノ粒子の形状と磁束との関係[2].

5.3 磁束クリープを考慮したナノ粒子導入(Y,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ}線材の磁場中 J_c の解析手法

超伝導線材のコイル応用には磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。しかしながら、超伝導線材をコイルなどの応用に適応する際に磁束ピンニングとしてどのようなナノ粒子のサイズおよび密度が求められているか知ることは線材設計に必要不可欠である。新たに磁束クリープを考慮した解析モデルを用いて BHO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の磁場中臨界電流密度の解析を行い、この解析手法が有用であるか検討する。

磁束クリープを考慮した解析モデルでは BHO ナノ粒子を図 5.18 に示すように楕円形と仮定して行った。BHO ナノ粒子のサイズ(D_{np})が $D_{np} > 2\xi_{ab}$ の時、磁束クリープフリーにおけるナノ粒子の巨視的ピンニング力(F_{p0}^{NPs})は

$$\begin{aligned}
 F_{p0}^{NPs} &= J_{c0}^{NPs} \mu_0 H = n_{np} \frac{dU_p}{dx} = n_{np} \frac{V_{np} \left(\frac{(\mu_0 H_c(T))^2}{2\mu_0} \right)}{2\xi_{ab}} = n_{np} \frac{l(\theta) (\mu_0 H_c(T))^2 \pi \xi_{ab}(T) \varepsilon(\theta)}{4\mu_0} \\
 &= n_{np} \frac{l_0 (\mu_0 H_c(T))^2 \pi \xi_{ab}(T)}{4\mu_0} \left(\frac{\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + (c/b)^2 \sin^2 \theta} \right)^{0.5} \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、 n_{np} はナノ粒子の密度、 V_{np} はナノ粒子の体積である。 $l(\theta)$ 、 $\mu_0 H_c$ 、 $\xi_{ab}(T)$ はナノ粒子の平均サイズ、熱力学的臨界磁場、コヒーレンス長の温度依存性であり、

$$l(\theta) = l_0 \left(\cos^2 \theta + \left(\frac{c}{b} \right)^2 \sin^2 \theta \right)^{-0.5} \quad (5.4)$$

$$\mu_0 H_c(T) = \mu_0 H_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (5.5)$$

$$\xi_{ab}(T) = \xi_{ab}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-0.5} \quad (5.6)$$

と表すことができる。また、 $\theta = 0$ は $\mathbf{H} \parallel c$ 方向である。ここで、 c 及び b は楕円の長径及び短径を表している(図 5.18)。 $\varepsilon(\theta)$ は異方性パラメータ γ を用いて

$$\varepsilon(\theta) = (\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta)^{0.5} \quad (5.7)$$

と表すことができる。

次に、(5.3)式よりナノ粒子が寄与する磁束クリープフリーにおける臨界電流密度(J_{c0}^{NPs})は

$$J_{c0}^{\text{NPs}} = \frac{n_{\text{np}}}{\mu_0 H_{\text{NPs}}} \left(\frac{l_0 (\mu_0 H_c(T))^2 \pi \xi_{ab}(T)}{4\mu_0} \right) \left(\frac{\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + (c/b)^2 \sin^2 \theta} \right)^{0.5} ; \mu_0 H < \mu_0 H_{\text{NPs}} \quad (5.8)$$

$$J_{c0}^{\text{NPs}} = \frac{n_{\text{np}}}{\mu_0 H} \left(\frac{l_0 (\mu_0 H_c(T))^2 \pi \xi_{ab}(T)}{4\mu_0} \right) \left(\frac{\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + (c/b)^2 \sin^2 \theta} \right)^{0.5} ; \mu_0 H > \mu_0 H_{\text{NPs}} \quad (5.9)$$

と与えられる。ここで、 $\mu_0 H_{\text{NP}}$ はナノ粒子間隔と磁束間隔が一致する磁場であり、 $\mu_0 H < \mu_0 H_{\text{NP}}$ の場合には(5.8)式を用いる。一方、 $\mu_0 H > \mu_0 H_{\text{NP}}$ の場合には(5.9)式を用いる。磁束クリープフリーにおける J_c の温度及び磁場依存性を(5.9)式を用いて

$$J_{c0}^{\text{NPs}}(T, \theta, H) = \frac{n_{\text{np}}}{\mu_0 H} \left(\frac{l_0 (\mu_0 H_c(T))^2 \pi \xi_{ab}(T)}{4\mu_0} \right) \left(\frac{\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + (c/b)^2 \sin^2 \theta} \right)^{0.5} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.5} (\mu_0 H)^{0.5} \left(1 - \frac{\mu_0 H}{\mu_0 H_{c2}(T)}\right)^2 \quad (5.10)$$

と表すことができる。ここで $\mu_0 H_{c2}$ は上部臨界磁場である。

(5.10)式は磁束ピンニング点であるナノ粒子が寄与する磁束クリープフリーにおける $J_{c0}^{\text{NPs}}(T, \theta, H)$ である。実際の J_c を考慮するうえでナノ粒子の磁束ピンニングだけでなるナチュラル欠陥である $\mathbf{H} \parallel ab$ に平行な積層欠陥や $\mathbf{H} \parallel c$ 方向に有効な双晶欠陥などを考慮する必要がある。そこで、ナチュラル欠陥が寄与する J_{c0} を求める。ナノ粒子を導入していない線材の J_c は磁束クリープレート S を用いて

$$J_{c,\text{exp}}^{\text{stan}}(T, \theta, H) = J_{c0}^{\text{stan}}(T, \theta, H) \left(1 - S^{\text{stan}} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right) \quad (5.11)$$

と表すことが出来る。ここで、 $J_{c,\text{exp}}^{\text{NPs}}(T, \theta, H)$ は実験から得られたナノ粒子を導入していない場合の J_c 、 t_0 は初期時間である。ナノ粒子を導入した全体の J_c は $J_{c0}^{\text{NPs}}(T, \theta, H)$ と $J_{c0}^{\text{stan}}(T, \theta, H)$ の二つを合わせた値である。すなわち、全体の J_c は 2 乗平均を用いて

$$J_{c,cal}^{NPs}(T, \theta, H) = \sqrt{J_{c,cal}^{stan}(T, \theta, H)^2 + J_{c,cal}^{NPs}(T, \theta, H)^2} \left(1 - S^{NP} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right) \quad (5.12)$$

と表すことが出来る[2]。ここで、 $J_{c,cal}^{NPs}(T, \theta, H)$ はナノ粒子を導入した際の解析した J_c の値、 S^{NP} は実験から得られたナノ粒子導入線材の磁束クリープレートである。

表 5.3 に示すパラメータを用いて+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT) , IHT 線材の $J_{c,cal}^{BHO}$ 及び $J_{c,cal}^{BZO}$ を求めた。図 5.19 に+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材の $J_{c,cal}^{BHO}$ 及び $J_{c,cal}^{BZO}$ の(a) $\mathbf{H}||c$ 、3 Tにおける温度依存性、(b) $\mathbf{H}||c$ 、65 Kにおける磁場依存性を示す。図 5.19(a)及び(b)より、+12BHO($d_{coat} = 30$ nm, IHT)線材及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材の実験結果と解析結果はよく一致していることが分かる。図 5.20 に+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材の $J_{c,cal}^{BHO}$ の(a)65 K、3 T、(b)26 K 6 T の磁場印加角度依存性を示す。図 5.20 より、+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)線材は実験結果と解析結果はよく一致していることが分かる。ここで、 $\theta=30 \sim 80^\circ$ における実験結果と解析結果との違いは、ナノ粒子サイズの平均サイズを用いているためと考えられる。よって、幅広い温度範囲で実験結果から得られたナノ粒子の平均サイズ及び密度を用いて磁束クリーブを考慮した解析手法は自由パラメータを用いることなく実験結果と良く一致することが確認された。

表 5.3 解析に用いてパラメータ.

材料	$T_{c,zero}$ [K]	γ	$\mu_0 H_c(0)^*$ [T]	c/b	n_{np} [10^{22} m^{-3}]	t/t_0	$\mu_0 H_{c2}^*$ [T]	l_0 [nm]
+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)	90.5	4.7	2	0.8	3.0	20	72	25
+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)	90.5	4.6	2	0.8	8.0	20	72	7

*参考文献[20].

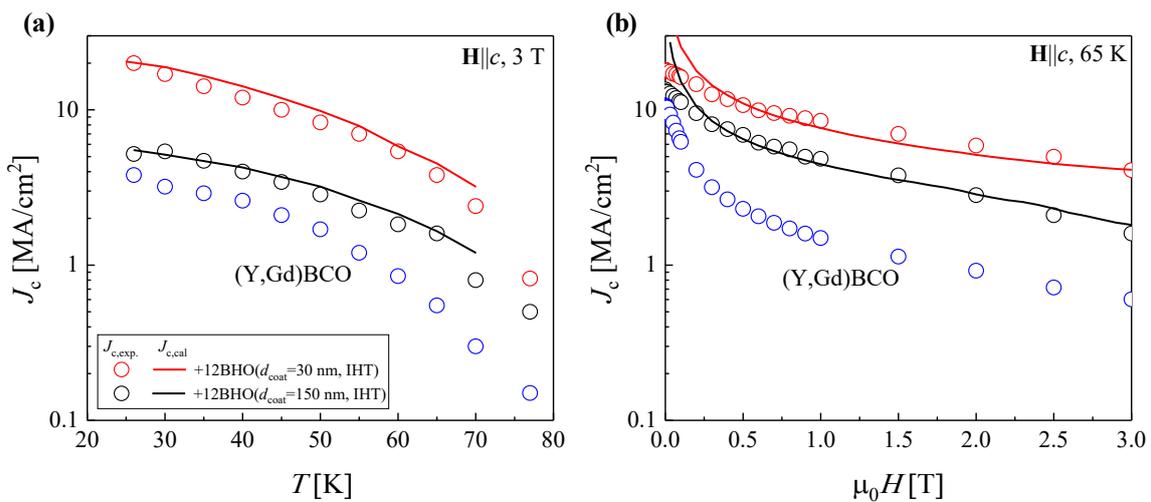


図 5.19 (a) $\mathbf{H}||c$ 、3 Tにおける J_c の温度依存性、(b) $\mathbf{H}||c$ 、65 Kにおける J_c の磁場依存性の+12BHO($d_{coat}=30$ nm, IHT)及び+12BZO($d_{coat}=150$ nm, IHT)線材の実験結果と解析結果との比較[2].

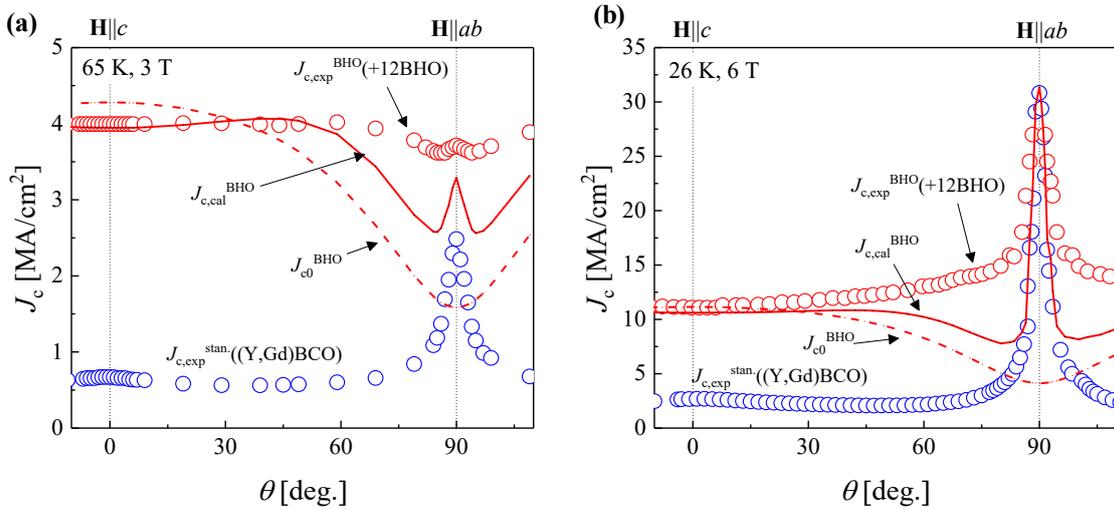


図 5.20 +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の実験結果と解析結果との比較
 (a)65 K, 3 T, (b)26 K, 6 T における J_c の磁場印加角度依存性[2].

5.4 まとめ

本章では、磁場中 J_c 特性の向上を目的に新たに磁束ピンニング点の材料として BHO ナノ粒子を用いて、BHO ナノ粒子を導入した(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場中及び磁場中超伝導特性の評価及び考察を行った。

- 1) 薄層化によるナノ粒子サイズ制御は、BZO だけでなく BHO においても有効であることが確認された。よって、薄層化によるナノ粒子サイズ制御はペロブスカイト構造を有する材料に有効であることが明らかになった。
- 2) 12 vol.%添加した+12BMO 線材においてナノ粒子密度の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ は増加することが明らかになった。薄層化した+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は $J_c^{\text{s.f.}} = 5.5$ MA/cm² と最も高い値を示すことを確認した。よって、BMO 添加量、ナノ粒子サイズ及び密度の制御が $J_c^{\text{s.f.}}$ の向上に必要な不可欠な要素であることが明らかになった。
- 3) 超伝導相に対してコヒーレント成長したナノロッドの場合、超伝導相に引張及び圧縮ひずみを与えるため $T_{c,\text{zero}}$ が低下することが明らかになった。また、歪の影響は超伝導相とナノロッド界面から約 10 nm 以上広がっていることが確認された。一方、超伝導相に対してインコヒーレント成長したナノ粒子の場合、超伝導相に与える影響がほとんどなく、歪領域は約 2 nm と狭いことが分かった。よって、MOD 法で作製した+12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は $T_{c,\text{zero}}$ を低下させずに $J_c^{\text{s.f.}}$ が向上したと考えられる。

- 4) BZO ナノ粒子は高温側では有効な磁束ピンニング点として働き、+12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い磁場中超伝導特性を示した。一方、BHO ナノ粒子は幅広い温度領域で有効な磁束ピンニング点として働き、全ての温度領域で +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は $J_{c,\text{min}}=0.79$ MA/cm² (@ 77 K, 3 T)、3.6 MA/cm² (@ 65 K, 3 T)、20.8 MA/cm² (@ 26 K, 3 T) と +12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材に比べて高い磁場中 J_c を示すことが明らかになった。よって、磁場中 J_c の向上にはナノ粒子のサイズを磁束のサイズに対して 0.7~3 倍程度にする必要があることが明らかになった。
- 5) BZO ナノ粒子を導入した +12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材の場合、磁束ピンニング点として有効に働く温度領域では低い磁束クリープレイト(S)を示すことが確認された。一方、BHO ナノ粒子を導入した +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材の場合、全ての温度領域で +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べて低い S を示すことが確認された。また、 S の磁場依存性において +12BHO($d_{\text{coat}}=30$ nm, IHT)線材は +12BZO($d_{\text{coat}}=150$ nm, IHT)線材に比べて高い磁場まで低い S を示すことが確認された。よって、磁束クリープの抑制にはナノ粒子のサイズ及び密度の制御が重要であることが確認された。
- 6) 磁束クリープを考慮した解析手法を用いて実験結果と比較した結果、自由パラメータを用いずに実験から得られたパラメータで幅広い温度範囲で実験結果と一致することが確認された。よって、この新たな解析手法はマグネットコイル応用に向けた超伝導線材設計に有用な解析手法であることが確認された。

参考文献

- [1] M. Miura, B. Maiorov, J. O. Willis, T. Kato, M. Sato, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Civale: *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 035008.
- [2] M. Miura, B. Maiorov, M. Sato, M. Kanai, T. kato, T. Izumi, S. Awaji, P. Mele, M. Kiuchi, and M. Matsushita: *NPG. Asia Materials* (2017) e447.
- [3] A. Lordés, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, and X. Obradors: *Nature materials* **11** (2012) 329.
- [4] J. Z. Wu, J. J. Shi, J. F. Baca, R. Emergo, T. J. Haigam, B. Maiorov, and T. Holesinger: *Supercond. Sci. Thechnol.* **27** (2014) 044010.
- [5] E. H. Brandt: *Phys. Rev. Lett.* **17** (1992) 1105.
- [6] S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichinose, K. Matsumoto, A. Ichinose, and S. Awaji: *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 065013.
- [7] P. Mele, R. Guzman, J. Gazquez, T. Puig, X. Obradors, S. Saini, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Matsumoto, and M. Adam: *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 024002.
- [8] C. Cantoni, Y. Gao, S. H. Wee, E. D. Specht, J. Gazquez, J. Meng, S. J. Pennycook, and A. Goyal: *ACS NANO* **5** (2011) 4783-4789.
- [9] M. Miura, B. Maiorov, T. Kato, T. Shimode, K. Wada, S. Adachi, and K. Taneda: *Nature Commun.* **4** (2013) 2499.
- [10] M. Miura, B. Maiorov, S. A. Baily, N. Haberkon, J. O. Wills, K. Marken, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Cicala: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 184519.
- [11] M. Miura, B. Maiorov, F. F. Balakirev, T. Kato, M. Michio, Y. Takagi, T. Izumi, and L. Civale: *Sci. Rep.* **6** (2016) 20436.
- [12] M. Miura, S. A. Baily, B. Maiorov, L. Civale, J. O. Willis, K. Marken, T. Izumi, K. Tanabe, and Y. Shiohara: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 072506.
- [13] V. Selvamanickam, A. Xu, Y. Liu, N. D. Khatri, C. Lei, Y. Chen, E. Galstyan, and G. Majkic: *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 055010.
- [14] S. H. Wee, Y. L. Zuez, C. Cantoni, and A. Goyal: *Sci. Rep.* **3** (2013) 2310.
- [15] D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, B. Maiorov, S. R. Foltyn, J. Y. Coulter, and I. Apodaca: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 095004.
- [16] L. Civale, A. D. Marwick, M. W. McElfresh, T. K. Worthington, A. P. Malozemoff, F. H. Holtzbrg, J. R. Thompson, and M. A. Kirk: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1165.

- [17] A. O. Ijaduole, A. H. Wee, A. Goyal, P. M. Martin, J. Li, J. R. Thompson, and, D. K. Christen: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 045013.
- [18] L. Civale, L. K. Elvaum, J. R. Yhompson, E. Wheeler, A. D. Marwick, M. A. Kirk, Y. R. Sun, F. Holtzberg, and C. Field: Phys. Rev. B **50** (1994) 4102.
- [19] B. Maiorov, S. A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J. A. Kennison, P. C. Dowden, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn, and L. Civale: Nature Mater. **8** (2009) 398-404
- [20] T. Matsushita, H. Nagamizu, K. Tanabe, M. Kiuchi, E. S. Otabe, H. Tobita, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, D. Yokoe: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 125003.

第六章

総括

REBa₂Cu₃O_{7- δ} (RE = Rare Earth: REBCO)超伝導線材は、高い T_c 、磁場中 J_c 特性を有することから、電力・医療機器といったマグネットコイル応用に期待されている。その中でも、超伝導発電機や、癌診断装置である MRI(磁気共鳴画像診断)、癌治療装置の重粒子線癌治療装置への応用の期待が大きい。現在、これらに用いられている金属系超伝導体である NbTi などは、臨界温度(T_c)が低く冷媒に高価な液体 He を用いているため、コスト面で大きな問題となっている。一方、REBCO 線材は多くの超伝導材料の中でも安価な液体 N₂ 下で高い超伝導特性を示すため、これら高磁場マグネット応用に期待される。

REBCO 超伝導線材の低コスト長尺線材作製プロセスとして TFA-MOD 法がある。この方法は、非真空プロセスであることから装置コストの低減、溶液塗布プロセスであるため高い材料収率であるため低コスト化が期待されている。しかしながら、この方法を用いた長尺線材の作製では、長時間作製条件を一定にすることが困難であるため局所的な臨界電流(I_c)の低下が多く確認されている。そのため、TFA-MOD 法において広い作製条件で高い超伝導特性を有する REBCO 材料が求められている。一方、高磁場マグネットなどの磁場応用では磁場中 J_c 特性の向上が必要不可欠である。更に、コイル応用を考えるとあらゆる角度で磁場が加わるため磁場中 J_c の最小値の向上が重要な鍵となる。

そこで本研究では、以上のことを考慮し、TFA-MOD REBCO 超伝導線材の実用化に向けて作製条件の違いが REBCO 超伝導線材の超伝導特性に及ぼす影響に関する検討及び高い磁場中 J_c 特性を得るために添加量制御、中間熱処理の導入、塗布膜厚制御による磁束ピンニング点である BaMO₃ (M = Zr, Hf)ナノ粒子のサイズ及び密度が磁場中超伝導特性に及ぼす影響について研究を行った。

第1章 序論

初めに超伝導材料の歴史と代表的な性質について説明し、現状の REBCO 薄膜に用いられている磁束ピンニング点の形状、材料について述べた。また、超伝導線材の応用上重要な配向性について詳しく述べた、現状での長尺超伝導線材の開発状況を述べ、REBCO 線材の長尺化、実用化に向けた問題点を整理し本研究の目的を明確にした。

第2章 実験方法

本研究で用いた TFA-MOD (trifluoro acetates-metal organic deposition)法の原理と特徴を述べた後、各章で作製した REBCO 線材の作製条件について詳しく述べた。また、REBCO 線材の結晶性、表面、微細組織、組成及び超伝導特性などの評価方法について解説した。

第3章 作製条件の違いが TFA-MOD 法 REBa₂Cu₃O_{7-x} 線材の超伝導特性に及ぼす影響

本章では、TFA-MOD 法による REBCO 超伝導線材の実用化に向けて、①作製条件の違いが TFA-MOD 法で作製した YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響、②CeO₂ バッファ層の面内配向性が(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響、③酸素アニール温度(T_A)によるキャリア制御が(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中 J_c 特性に及ぼす影響について検討した。

- 1) XRD 測定により、Y の一部を他の RE(= Gd もしくは Sm)に置換した(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材における最適作製条件は異なることが明らかになった。YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Sm)BCO 線材の $P(O_2)$ - T_{max} 状態図に対する c 軸配向性を評価した結果、いずれの REBCO 線材において低 T_{max} 及び高 $P(O_2)$ 領域、高 T_{max} 及び低 $P(O_2)$ 領域において低い c 軸配向性を示すことを確認した。低 T_{max} 及び高 $P(O_2)$ 領域は a 軸配向相、高 T_{max} 及び低 $P(O_2)$ 領域は BaCeO₃ 相に起因して低い c 軸配向性を示すことが明らかにした。
- 2) $P(O_2)$ - T_{max} 状態図に対する 77 K における YBCO 線材、(Y,Gd)BCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線の $J_c^{s.f.}$ を評価した結果、包晶温度の高い Sm を有する(Y,Sm)BCO 線材は a 軸配向相混在温度領域が高いため YBCO 及び(Y,Gd)BCO 線材に比べて最適作製条件($J_c^{s.f.}$ が 3.0 MA/cm² 以上の領域)が狭いことを確認した。一方、YBCO 線材及び(Y,Gd)BCO 線材は、 c 軸配向領域が同じにも関わらず最適作製条件が YBCO 線材に比べて(Y,Gd)BCO 線材が広いことが明らかになった。これは、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べてどの作製条件においても $T_{c,zero}$ が高いため、高い $J_c^{s.f.}$ を示したと考えられる。
- 3) 高い $J_c^{s.f.}$ 及び $T_{c,zero}$ を有する(Y,Gd)BCO 線材は 77 K、 $H \parallel c$ において YBCO 線材に比べて高い J_c を示すことが分かった。これは、 $J_c^{s.f.}$ の向上に加えて $T_{c,zero}$ の増加による不可逆磁場の増加によって、高い磁場中 J_c 特性を示したと考えられる。よって、(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて長尺線材の材料としてだけではなく磁場中応用であるマグネット応用に期待できる。
- 4) CeO₂ バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{CeO_2}$)が小さくなるにつれて(Y,Gd)BCO 線材の結晶粒界が改善し、 $J_c^{s.f.}$ が向上することを明らかにした。高配向 CeO₂ バッファ層($\Delta\phi_{CeO_2} = 2^\circ$)を有する金属基板を用いた TFA-MOD 法(Y,Gd)BCO 線材は 77 K において PLD 法で作製した SrTiO₃ 単結晶基板と同程度の $J_c^{s.f.} = 5.1$ MA/cm² と高い値を得ることに成功した。

- 5) TFA-MOD 法で作製した(Y,Gd)BCO 線材は成長様式の異なる PLD 法で作製したバイクリスタル SrTiO₃ 単結晶基板上 YBCO 薄膜と同様の $J_c^{s.f.}$ の $\Delta\phi$ 依存性を示し、成長様式の違いによる $J_c^{s.f.}$ の $\Delta\phi$ 依存性は影響しないことが明らかになった。
- 6) $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ の異なる(Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性を調べた結果、高配向 CeO₂ バッファ層を有する金属基板上(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 2^\circ$)線材は(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ$)線材に比べて 77 K において高い磁場中 J_c 特性を示すことが明らかになった。 J_c の磁場印加角度依存性を評価した結果、全ての磁場印加角度で高い磁場中 J_c 特性を示し、 $J_{c,\text{min}}$ は $\mu_0 H = 1, 3, 5 \text{ T}$ の順に $J_{c,\text{min}} = 0.53, 0.13, 0.04 \text{ MA/cm}^2$ と(Y,Gd)BCO($\Delta\phi_{\text{CeO}_2} = 4^\circ$)線材に比べて約 1.3 倍と高い値を示すことを明らかにした。一方、磁束ピンニング特性を評価した結果、CeO₂ バッファ層の面内配向性($\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$)の違いによる(Y,Gd)BCO 線材の磁束ピンニング特性への影響はないことが明らかになった。これより、更なる磁場中 J_c 特性の向上には磁束ピンニング点の導入が必要不可欠であることが分かった。
- 7) T_A を変えることにより(Y,Gd)BCO 線材のキャリア濃度の影響を受け、 $\mu_0 H_{c2}$ に違いが確認された。一方、 $\mu_0 H_{c2}$ 及び $\mu_0 H_{\text{irr}}$ の傾きにおいて $\mathbf{H} \parallel ab$ では T_A に依存しないが、 $\mathbf{H} \parallel c$ では T_A の違いで傾きが異なることが分かった。
- 8) オーバードープの $T_A = 300^\circ\text{C}$ 線材は最も高い $J_c^{s.f.} = 5.1 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 11 MA/cm^2 (@ 65 K)を示した。一方、最適ドープの $T_A = 450^\circ\text{C}$ 線材は最も高い $T_{c,\text{zero}} = 92.3 \text{ K}$ を示し、 $J_c^{s.f.}$ 特性は $J_c^{s.f.} = 3.9 \text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K)、 7.4 MA/cm^2 (@ 65 K)を示した。
- 9) T_A が低下するにつれて(Y,Gd)BCO 線材の c 軸長は短く、キャリア濃度は増加することが確認された。また、低い T_A ほど γ_{H} の値は小さくなっていることが確認された。これは、キャリアである酸素量の増加に伴い、 c 軸長が短くなったことによる結晶構造の異方性の低下によるものと考えられる。
- 10) キャリア濃度の異なる(Y,Gd)BCO 線材の磁場中 J_c 特性を評価した結果、77 K において高い $J_c^{s.f.}$ を有するオーバードープ線材($T_A = 300^\circ\text{C}$)は $T_{c,\text{zero}}$ が低いため不可逆磁場が低く、不可逆磁場近傍で J_c が急激に低下し、最適ドープ線材($T_A = 450^\circ\text{C}$)に比べて 5 T 以上で低い J_c を示すことが確認された。一方、65 K ではいずれの線材も不可逆磁場が高いため測定磁場範囲では最も高い $J_c^{s.f.}$ を有するオーバードープ線材($T_A = 300^\circ\text{C}$)が最も高い磁場中 J_c を示すことが分かった。

第4章 サイズ及び密度制御した BaZrO_3 ナノ粒子導入 $\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 線材の超伝導特性

本章では、磁場中 J_c 特性の向上を目的に BZO ナノ粒子を(Y,Gd)BCO 線材に導入し、BZO 添加量制御、中間熱処理導入、薄層化技術を用いて BZO ナノ粒子のサイズ及び密度制御を行い、その自己磁場及び磁場中超伝導特性の評価及びその考察を行った。以下に本章で得られた結論を述べる。

- 1) いずれの BZO 添加量においても+BZO 線材の $T_{c,zero}$ は低下しないことが明らかになった。この理由として、BZO ナノ粒子は超伝導層の格子面に対してランダムに配向したインコヒーレントで超伝導層内部に存在するため、超伝導層の c 軸長を伸長させていないためと考えられる。
- 2) 微細構造観察の結果、BZO 添加量が 12 vol.%までにおいて、+BZO 線材の BZO ナノ粒子は、サイズを変えずに密度が増加することが明らかになった。一方、BZO 添加量が 12 vol.%より多い場合においては BZO ナノ粒子が大きくなることが確認された。その結果、最適添加量である+12BZO 線材は最も高い磁場中 J_c 特性を示し、77 K 及び 65 K、3 T において $J_{c,min} = 0.25 \text{ MA/cm}^2$ 、 0.69 MA/cm^2 と(Y,Gd)BCO 線材に比べて約 3.1 倍、2.4 倍向上することが明らかになった。
- 3) 本焼成前に中間熱処理を導入することで結晶性及び $T_{c,zero}$ を低下させる異なる BZO ナノ粒子のサイズの微細化に成功し、同じ添加量においても+BZO(IHT)線材は+BZO 線材に比べて高い J_c を示すことが確認された。最適添加量である+12BZO(IHT)線材が最も高い磁場中 J_c 特性を示し、+12BZO 線材に比べてあらゆる磁場で約 1.2 倍向上した。これ J_c 向上は、中間熱処理による BZO ナノ粒子が微細化及び高密度化したことが要因と考えられる。
- 4) 中間熱処理を導入することで BZO ナノ粒子が微細化した理由は、BZO 形成に寄与する BaF_2 を仮焼成後の前駆体中に存在する固溶体(Y,Gd) F_3 - BaF_2 を分解し生成することで、BZO の形成温度を下げ、拡散を抑制したことが一つの要因であると考えられる。また、中間熱処理の導入によって(Y,Gd)BCO 形成に寄与する中間生成物が生成されるため、(Y,Gd)BCO 生成温度が下がり、BZO ナノ粒子を短い時間で取り込んだことによって BZO は微細化したと考えられる。

- 5) 塗布溶液の膜厚制御により、1回膜厚を $d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$ にすることに成功した。微細構造観察した結果、薄層化を用いた+12BZO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)における BZO ナノ粒子は $D_{\text{BZO}}=13.4\text{ nm}$ 、密度は $n_{\text{np}}=68.2\times 10^{21}/\text{m}^3$ であることが確認され、+12BZO($d_{\text{coat}}=150\text{ nm}$, IHT)に比べて微細化及び高密度化していることが確認された。これより、薄層化技術はナノ粒子サイズ制御に有用な手段であることがわかった。+12BZO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)はすべての磁場で高い磁場中 J_c を示し、+12BZO($d_{\text{coat}}=150\text{ nm}$, IHT)に比べて約 2.4 倍 $J_{c,\text{min}}$ が向上していることが分かった。

第 5 章 BaHfO₃ ナノ粒子導入 Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 線材の超伝導特性

本章では、磁場中 J_c 特性の向上を目的に新たに磁束ピンニング点の材料として BHO ナノ粒子を用いて、BHO ナノ粒子を導入した(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場中及び磁場中超伝導特性の評価及び考察を行った。以下に本章で得られた結果を示す。

- 1) 薄層化技術は BZO だけでなく BHO においても有効であることが明らかになった。これより、ナノ粒子サイズ制御はペロブスカイト構造を有する材料に有効であることが明らかになった。
- 2) BHO ナノ粒子は、PLD 法で作製したコヒーレント成長した BHO ナノロッドとは異なりインコヒーレント成長であるため母相の超伝導層に影響を与えずに添加量を増やすことが出来ることを明らかにした。その結果、添加量の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ が増加し、+12BHO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)線材は $J_c^{\text{s.f.}}=5.5\text{ MA/cm}^2$ と最も高い値を示した。
- 3) BZO ナノ粒子は高温側では有効な磁束ピンニング点として働き、+12BZO($d_{\text{coat}}=150\text{ nm}$, IHT)線材は(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い磁場中超伝導特性を示した。一方、BHO ナノ粒子は幅広い温度領域で有効な磁束ピンニング点として働き、全ての温度領域で+12BHO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)線材は、 $J_{c,\text{min}}=0.79\text{ MA/cm}^2$ (@ 77 K, 3 T)、 3.6 MA/cm^2 (@ 65 K, 3 T)、 20.8 MA/cm^2 (@ 26 K, 3 T)と他の線材に比べて高い磁場中 J_c を示すことが明らかになった。これらの値は、PLDやMOCVD法で報告されているナノロッド導入REBCO薄膜に比べて高い世界最高級の磁場中 J_c 特性である。
- 4) 超伝導線材の実用化に重要な磁束クリープレイト(S)においても幅広い温度範囲で BHO ナノ粒子を導入した+12BHO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)線材は+12BZO($d_{\text{coat}}=150\text{ nm}$, IHT)線材に比べて低い値を示した。また、 S の磁場依存性において+12BHO($d_{\text{coat}}=30\text{ nm}$, IHT)線材は+12BZO($d_{\text{coat}}=150\text{ nm}$, IHT)線材に比べて高い磁場まで低い S を示すことが確認された。よって、ナノ粒子のサイズ及び密度制御は、磁束クリープの抑制に重要な要素である。

- 5) 磁束クリープを考慮した解析手法を用いて実験結果と比較した結果、自由パラメータを用いずに実験から得られたパラメータで幅広い温度範囲で実験結果と一致することが確認された。よって、高磁場マグネットの運転温度、磁場で求められるナノ粒子のサイズ及び密度をデザインする際にナノ粒子導入線材の設計指針として有用な解析手法であることが確認された。

銅酸化物系超伝導線材は液体窒素下で利用できる有望な材料として期待されている中、金属系超伝導線材に比べていまだに低い磁場中 J_c を示している。そのため、更なる磁場中 J_c 特性の向上が求められている。一方、REBCO 線材の低コストプロセスである TFA-MOD 法における長尺化は長手方向の I_c の歩留まり低いことが課題とされてきた。本研究では、これらの問題に対して代表的な YBCO 線材ではなく新たに(Y,Gd)BCO 線材を用いて広い作製条件で高い J_c 特性を示すことに成功した。更に、磁束ピンニング点として BHO ナノ粒子を用いて、中間熱処理及び薄層化により幅広い温度、磁場で高い磁場中 J_c 特性を示すことに成功した。本研究で、得られた知見及び技術は TFA-MOD 法の長尺線材の実用化に役立つと期待する。

謝辞

本論文は2013年4月から2018年3月にかけて成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻、電力・エネルギー研究室において行った研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、御多忙の中、公私渡り貴重なご助言をいただきました、成蹊大学大学院理工学研究科教授 三浦正志博士に心から感謝致します。同専攻教授 斎藤洋司博士、同専攻教授 村上朝之博士、並びに慶應義塾大学理工学部物理情報工学科准教授 神原陽一博士には副査としてご助言をいただくとともに本論文の細部にわたりご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。本論文の第三章の一部は、成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻博士前期課程 我妻 昂季氏及び河合敦氏との共同研究であり、ここに記して心より感謝いたします。本論文の第四章の一部は成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻博士前期課程 村上智紀氏及び丹羽信博氏(三菱電機)との共同研究であり、ここに記して心より感謝いたします。本論文の第五章の一部は成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻博士前期課程 金井基樹氏(三菱電機)との共同研究であり、ここに記して心より感謝いたします。また、本研究の遂行にあたり御協力頂きました、成蹊大学大学院理工学研究科 電力エネルギー研究室博士前期課程 大久保亮紀氏、同研究室博士前期課程 草間 祐氏、同研究室博士前期課程 奥亮太氏同研究室博士前期課程 平井康太並びに同研究室の皆様に深く感謝致します。

本研究に関して御助言及び御議論頂きました、元公益財団法人国際超電導産業技術研究センター超伝導工学研究所名誉所長 塩原融博士に心より感謝致します。貴重な御助言を頂きました同研究所 和泉輝郎博士(国立研究開発法人産業技術総合研究所)に心より感謝致します。超伝導線材加工に多くの御助言を頂きました、同研究所 町敬人博士(国立研究開発法人産業技術総合研究所)に深く感謝致します。本研究で用いた溶液の提供をして頂くとともに有益な御助言を頂いた同研究所 中岡晃一博士(国立研究開発法人産業技術総合研究所)に感謝の意を表す。本研究で用いた基板の提供をして頂くとともに有益な御助言を頂いた同研究所 衣斐顕(国立研究開発法人産業技術総合研究所)並びに同研究所 栗木礼二(国立研究開発法人産業技術総合研究所)に心より感謝致します。結晶性評価及び磁場中特性評価に際して御協力頂きました高木裕司氏及び和田圭介氏に感謝申し上げます。

本研究の線材の微細構造評価に御協力頂きました(一財)ファインセラミクスセンターナノ構造研究所 加藤丈晴博士に感謝申し上げます。

本研究に関して有益な御助言及び御議論を頂きました、九州工業大学情報工学部電子情報工学准教授 木内勝博士には心より感謝致します。また、御多忙の中、貴重な御助言を頂きました九州工業大学情報工学部電子情報工学名誉教授 松下照男博士に心より感謝致します。

お会いする機会に恵まれ、有益な御助言を頂きました九州大学大学院工学研究所教授

謝辞

木須隆暢博士、同大学准教授 井上昌睦博士、名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻エネルギー講座教授 吉田隆博士、同大学准教授 一野祐亮博士、同大学助教 土屋雄司博士、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教授 淡路智博士に心より感謝致します。

最後になりましたが、私事にわたることをご容赦頂き、精神的、財政的な援助をして頂いた、父 佐藤眞、母 佐藤尚子、兄 佐藤祐並びに親戚の皆様方に心より感謝致します。

研究業績

1. 学術論文誌等

	論文題目	発表雑誌名	著者
1	TFA-MOD 法における本焼成時の昇温速度が(Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響	低温工学 51 (2016) pp.32-37.	佐藤迪夫, 丹羽信博, 三浦正志, 中岡晃一, 和泉輝郎
2	Effects of the grain-boundary angle of the buffer layer on the in-field critical current density in (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ nanoparticle coated conductor	IEEE Trans. Appl. Supercond. 27 (2017) 6602304.	M. Sato , K. Agatsuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
3	The effect of density and size of BaMO ₃ (M = Zr, Nb, Sn) nanoparticles on the vortex glass and liquid phase in (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y coated conductors.	Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 035008.	M. Miura, B. Maiorov, J. O. Willis, T. Kato, M. Sato , T. Izumi, Y. Shiohara, L. Chivale.
4	Upward shift of the vortex solid phase in high-temperature superconducting wires through high density nanoparticle addition	Scientific Reports 6 (2016) 20436.	M. Miura, B. Maiorov, F. F. Balakirev, T. Kato, M. Sato , Y. Takagi, T. Izumi, L. Civale
5	Tuning nanoparticle size for enhanced functionality in perovskite thin films deposited by metal organic deposition	NPG Asia Materials 9 (2017) e447.	M. Miura, B. Maiorov, M. Sato , M. Kanai, T. Kato, T. Kato, T. Izumi, S. Awaji, P. Mele, M. Kiuchi, T. Matsushita

2 国際学会

	発表題目	発表会議名	著者
1	The influence of heating rate on the superconducting properties in TFA-MOD (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y films	International Symposium on Superconductivity 2013, November 18-20, Tokyo, Japan	M. Sato , D. Takano, M. Miura, Y. Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara
2	Effect of the grain-boundary angle in TFA-MOD (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y on critical current density under magnetic field	International Symposium on Superconductivity 2014, November 18-20, Tokyo, Japan	M. Sato , N. Niwa, M. Miura, Y. Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara
3	Influence of the grain-boundary angle on the in-field J _c for BaZrO ₃ -doped (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs	International Symposium on Superconductivity 2015, November 16-18, Tokyo, Japan	M. Sato , T. Seki, M. Miura, Y. Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi
4	The effect of the grain-boundary angle of buffer layer on in -field critical current density in (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ nanoparticle CCs	Applied Superconductivity Conference 2016 September 4-9, Denver, Colorado	M. Sato , K. Agatsuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
5	Influence of intermediate heating treatment on in-field J _c in BaZrO ₃ doped (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs by TFA-MOD	Coated Conductors for Applications 2016, September 11-14, Aspen, Colorado	M. Sato , T. Murakami, K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi

研究業績

6	The influence of the grain-boundary angle on flux pinning properties in TFA-MOD (Y,Gd)BCO CCs	International Symposium on Superconductivity 2016, Decenber 13-15, Tokyo Japan	M. Sato , T. Murakami, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
7	Enhanced flux pinning in TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ coated conductors by introducing an intermediate heat treatment	European Conference on Applied Superconductivity 2017, September 17-21, Geneva	M. Sato , T. Murakami, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
8	Enhancement of Flux Pinning in BaZrO ₃ -doped TFA-MOD (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs with Intermediate Heat Treatment.	International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, Tokyo, Japan	M. Sato , T. Murakami, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi

3 国内学会

	発表題目	発表会議名	著者
1	バッファ層の面内配向性が TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2015 年春季第 62 回応用物理学会学術講演会、2015 年 3 月 11 日-14 日、2015、東海大学、神奈川県	佐藤迪夫 , 関翼, 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
2	バッファ層の面内配向性が TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2015 年秋季第 76 回応用物理学会学術講演会、2015 年 9 月 13 日-16 日、名古屋国際会議場、愛知県	佐藤迪夫 , 関翼, 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
3	BaMO ₃ ナノ粒子導入による TFA-MOD (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y 線材の高特性化	2015 年秋季第 92 回低温工学・超電導学会、2015 年 12 月 2 日-4 日、姫路商工会議所、兵庫県	三浦正志, 金井基樹, 佐藤迪夫 , 中岡晃一, 和泉輝郎

4 その他の学術論文誌等

	論文題目	著者	発表題目
1	Accelerated vortex dynamics across the magnetic 3D-to-2D crossover in disordered superconductors	npj Quantum Materials (submitted)	S. Eley, R. Willa, M. Miura, M. Sato , M. D. Henry, L. Civale
2	Trifluoroacetate metal organic deposition derived (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y films on CeO ₂ -buffered R-plane Al ₂ O ₃ substrates	Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 033102.	K. Sakuma, M. Sato , M. Miura

5 その他の国際学会

	発表題目	発表会議名	著者
1	The effects of density and size of BaMO ₃ (M=Zr, Nb, Sn) nanoparticles on the superconducting properties in (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y coated conductors	European Conference on Applied Superconductivity 2013 September 15-19, 2013, Genova, Italy	S. H. Jung, M. Sato , M. Miura, T. Kato, Y. Takagi, T. Izumi and Y. Shiohara
2	Influence of heating rate in TFA-MOD Y _{0.77} Gd _{0.23} Ba ₂ Cu ₃ O _y coated conductors on crystallinity and superconducting properties	International Symposium on Superconductivity 2014, November 18-20, Tokyo, Japan	N. Niwa, M. Sato , M. Miura, Y. Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara

研究業績

3	Superconducting properties of TFA-MOD (Y,Gd)Ba ₂ Cu ₃ O _y films with different heating rates	Applied Superconductivity Conference 2014, August 18-20, Charlotte, North Carolina	N. Niwa, M. Sato , D.Takano, M.Miura, Y.Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara
4	Influence of conversion condition on superconducting properties and crystallinity in TFA-MOD REBa ₂ Cu ₃ O _y coated conductor	Coated Conductors for Applications 2014, November 30-December 3, Grandhotel, Korea	A. Kawai, M. Sato , M.Miura, Y.Takagi, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara
5	Effect of annealing treatments on the in-field properties of TFA-MOD Y _{0.77} Gd _{0.23} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} coated conductors	Coated Conductors for Applications 2014, November 30-December 3, Grandhotel, Korea	Y. Ebata, M. Sato , M.Miura, Y.Takagi, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara
6	Effect of oxygen annealing temperature on the in-field properties in TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} +BaZrO ₃ CCs.	International Symposium on Superconductivity 2015, November 16-18, Tokyo, Japan	T. Seki, M. Sato , Y. Ebata, M. Miura, Y. Takagi, K. Nakaoka, T. Izumi
7	Irreversibility line and upper critical field in BaZrO ₃ nanoparticles doped BaFe ₂ (As _{0.66} P _{0.33}) ₂ films	Applied Superconductivity Conference 2016, September 4-9, Denver, Colorado	A. Okuobo, M. Sato , M. Miura, T. Tanabe
8	Superconducting properties in TFA-MOD (RE123/RE123+BaZrO ₃) multilayer wires	Applied Superconductivity Conference 2016 September 4-9, Denver, Colorado	M. Kanai, M. Sato , M. Miura, K. Nakaoka, T. Izumi
9	Influence of single-coating film thickness on in-field field J _c in TFA-MOD BaZrO ₃ doped (Y _{0.77} ,Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y wires	Applied Superconductivity Conference 2016, September 4-9, Denver, Colorado	T. Murakami, M. Sato , M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
10	Enhanced in-field J _c in nanoparticle-doped (Y,Gd)BCO CCs by using improved buffer layer	Coated Conductors for Applications 2016, September 11-16, Aspen, Colorado	K. Agatsuma, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
11	Effect of the longitudinal magnetic field on critical current density in TFA-MOD REBa ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ wires	Coated Conductors for Applications 2016, September 11-16, Aspen, Colorado	T. Kusama, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
12	The effect of oxygen annealing temperature on in-field J _c of TFA-MOD (Y,Gd)BCO CCs	International Symposium on Superconductivity 2016, December 13-15, Tokyo Japan	K. Agatsuma, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
13	Effect of BaZrO ₃ nanoparticle on critical current density in the longitudinal magnetic field in REBa ₂ Cu ₃ O _y wires by TFA-MOD	International Symposium on Superconductivity 2016, December 13-15, Tokyo Japan	T. Kusama, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
14	The effect of intermediate heating treatment on in-field J _c in TFA-MOD BaZrO ₃ doped (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs	International Symposium on Superconductivity 2016, December 13-15, Tokyo Japan	T. Murakami, M. Sato , M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
15	The angular dependence of irreversibility line in BaZrO ₃ nanoparticles doped BaFe ₂ (As _{0.66} P _{0.33}) ₂ films	International Symposium on Superconductivity 2016, December 13-15, Tokyo Japan	A. Okubo, M. Sato , M. Miura, T. Tanabe

研究業績

16	The angler dependence of irreversibility field in BaZrO ₃ nanoparticles doped BaFe ₂ (As _{0.66} P _{0.33}) ₂ films	International Conference on Advanced Materials 2017, August 27-September 1, Kyoto Japan	A. Okubo, M. Sato , M. Miura, T. Tanabe
17	The effect of carrier density control on in-field critical current density in TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y coated conductor	International Conference on Advanced Materials 2017, August 27-September 1, Kyoto Japan	K. Agatsuma, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
18	The influence of BaZrO ₃ nanoparticles on superconducting properties in the longitudinal magnetic field for TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y wires	International Conference on Advanced Materials 2017, August 27-September 1, Kyoto Japan	T. Kusama, M. Sato , K. Hirai, K. Sakuma, M. Miura, M. Kiuchi
19	The influence of intermediate heating treatment on in-field J_c in TFA-MOD high vol.% of BZO doped (Y,Gd)BCO wires	International Conference on Advanced Materials 2017, August 27-September 1, Kyoto Japan	T. Murakami, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
20	The effect of BaZrO ₃ nanoparticles on J_c in longitudinal magnetic field for TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y wires	European Conference on Applied Superconductivity 2017, September 17-21, Geneva	K. Hirai, T. Kusama, M. Sato , K. Sakuma, M. Miura
21	Effect of twin boundaries on the in-field J_c for TFA-MOD-(Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y wires	European Conference on Applied Superconductivity 2017, September 17-21, Geneva	R. Oku, M. Sato , K. Agatsuma, K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
22	TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y films on CeO ₂ buffered R-Al ₂ O ₃ substrates	European Conference on Applied Superconductivity 2017, September 17-21, Geneva	K. Sakuma, M. Sato , M. Miura
23	Recent results on flux pinning in nanoparticle doped REBa ₂ Cu ₃ O _y Coated Conductor by TFA-MOD	International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, Tokyo, Japan	M. Miura, M. Sato , T. Kato, T. Kato, R. Yoshida, K. Nakaoka, T. Izumi
24	Influence of Carrier Density on the In-field J_c in BaZrO ₃ Doped TFA-MOD-(Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs	International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, Tokyo, Japan	R. Oku, M. Sato , K. Agtsuma, K. Sakuma, M. Miura, A. Ibi, K. Nakaoka, T. Izumi
25	The Influence of BaZrO ₃ Nanoparticles on the J_c in Longitudinal Magnetic Field for TFA-MOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y CCs	International Symposium on Superconductivity 2017 December 13-15, Tokyo, Japan	K. Hirai, T. Kusama, M. Sato , K. Sakuma, M. Kiuchi, M. Miura
26	Annealing Treatment of CeO ₂ Buffered R-Al ₂ O ₃ for the Improvement of the Critical Current Density of TFAMOD (Y _{0.77} Gd _{0.23})Ba ₂ Cu ₃ O _y Films	International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, Tokyo, Japan	K. Sakuma, M. Sato , M. Miura

研究業績

6 その他の国内学会

	発表題目	発表会議名	著者
1	作製法の異なる Y 系超伝導体の縦磁界下での臨界電流特性	2014 年第 90 回秋季低温工学・超電導学会、2014 年 11 月 5 日-7 日、コラッセふくしま、福島	木内勝, 秀島匡彦, 小田部荘司, 松下照男, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志
2	昇温速度が TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _y 線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響	2015 年春季第 62 回応用物理学会学術講演会、2015 年 3 月 11 日-14 日、2015、東海大学、神奈川	丹羽信博, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
3	単結晶基板を用いた Y 系超伝導体の縦磁界下における臨界電流特性	2015 年春季第 62 回応用物理学会学術講演会、2015 年 3 月 11 日-14 日、2015、東海大学、神奈川	木戸竜馬, 秀島匡彦, 木内勝, 小田部荘司, 松下照男, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志
4	酸素アニール温度が TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2015 年秋季第 76 回応用物理学会学術講演会、2015 年 9 月 13 日-16 日、名古屋国際会議場、愛知	関翼, 丹羽信博, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
5	成長速度が BaHfO ₃ ナノ粒子導入 TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaHfO ₃ 線材の超伝導特性に及ぼす影響	2015 年秋季第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日-16 日、名古屋国際会議場、愛知	金井基樹, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
6	BaZrO ₃ 添加量が TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _y + BaZrO ₃ 線材の結晶性及び超伝導特性に及ぼす研究	2015 年秋季第 76 回応用物理学会学術講演会、2015 年 9 月 13 日-16 日、名古屋国際会議場、愛知	丹羽信博, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 高木裕司, 中岡晃一, 和泉輝郎
7	酸素アニール温度が TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2015 年秋季第 92 回低温工学・超電導学会、2015 年 12 月 2 日-4 日、姫路商工会議所、兵庫県	関翼, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 中岡晃一, 和泉輝郎
8	BaZrO ₃ ナノ粒子が BaFe ₂ (As _{0.66} P _{0.33}) ₂ 薄膜の不可逆磁場に及ぼす影響	2017 年春季第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県	大久保亮紀, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 田辺圭一
9	酸素アニール温度が TFA-MOD REBCO 線材のキャリア濃度及び磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2017 年春季第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県	我妻昂季, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 衣斐頭, 中岡晃一, 和泉輝郎
10	BaZrO ₃ 添加量が TFA-MOD ($Y_{0.77}Gd_{0.23}$)Ba ₂ Cu ₃ O _y +BaZrO ₃ 線材の結晶性及び縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2017 年春季第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県	草間祐, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 衣斐頭, 中岡晃一, 和泉輝郎
11	中間熱処理が TFA-MOD (Y,Gd)BCO 線材の磁場中超伝導特性に及ぼす影響	2017 年春季第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜、神奈川県	村上智紀, <u>佐藤迪夫</u> , 三浦正志, 衣斐頭, 中岡晃一, 和泉輝郎