

成長環境が TFA-MOD(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響

小峯 拓也^{*1}, 川口 亮^{*1,3}, 羽鳥 慎也^{*1,3}, 高野 大樹^{*1}, 三浦 正志^{*2,3}

INFLUENCE OF CONVERSION CONDITION ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN TFA-MOD (Y,Gd)BCO COATED CONDUCTORS

Takuya KOMINE^{*1}, Ryo KAWAGUCHI^{*1,3}, Shinya HATORI^{*1,3}, Daiki TAKANO^{*1}, Masashi MIURA^{*2,3}

ABSTRACT: The Trifluoroacetates-Metal Organic Deposition (TFA-MOD) (Y,Sm)Ba₂Cu₃O_y (YSmBCO) coated conductors (CCs) have showed higher critical current densities (J_c) compared with YBa₂Cu₃O_y (YBCO) CCs. However, the optimum conditions of the maximum heating temperatures (T) and the oxygen partial pressures (P_{O_2}) to get high self-field J_c ($J_c^{s.f.}$) values (more than 3.0[MA/cm²]) of the YSmBCO CCs is narrow. Therefore, the YSmBCO CCs is unsuitableness to produce a long coated conductor. In this study, we fabricated the TFA-MOD YGdBa₂Cu₃O_y (YGdBCO) CCs with different T and P_{O_2} to investigate the influence of these fabrication conditions on superconducting properties of CCs. We confirmed that the optimum conditions of T - P_{O_2} to get the high $J_c^{s.f.}$ values of the YGdBCO CCs are wider than that of the YSmBCO CCs. From XRD patterns, the fraction of a -axis oriented grains at the low T region for the YGdBCO CCs is lower than that for the YSmBCO CCs.

Keywords : high temperature superconductor, Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_y, TFA-MOD process, critical current density

(Received September 21, 2012)

1. はじめに

酸化物高温超伝導物質が発見¹⁾されてから数十年が経過した。当初はより高い温度で超伝導特性を示す新しい物質の探索や特性評価の基礎研究が進められていた。近年ではFig.1 に示すようにCO₂ 排出量削減や環境負荷低減、資源の有効利用のため、電力機器応用に関する実用化・事業化に向けて世界中で超伝導線材の研究開発が行われている^{2,3)}。特に本研究では、超伝導電力ケーブル、超伝導変圧器、超伝導電力貯蔵装置(SMES)や磁気共鳴画像診断(MRI)装置などへの応用に向けた研究を行っている。超伝導線材の中でも、YBa₂Cu₃O_y (YBCO)線材に代表される希土類系酸化物高温超伝導(REBa₂Cu₃O_y; REBCO (RE=Rare Earth))線材は高い臨界温度(T_c)を有するため、

安価な液体窒素化(@77 [K])において高い臨界電流密度(J_c)を示す。そのため、このREBCO線材は高い J_c が求められる電力機器への応用が期待されている。

このREBCO線材の作製方法の一つにMOD(Metal Organic Deposition)法がある。このMOD法は溶液塗布、仮焼成、本焼成を介して結晶化する方法であり、装置コストが他の手法に比べて低く、原料高収率であることから低コスト化が期待できる方法である。特に、有機酸塩としてTFA塩(Trifluoroacetates)を用いるTFA-MOD法は、高い超伝導特性が得られやすい特長を有する^{4,5)}。

電力機器応用には磁場中での更なる高 J_c 特性が重要であり、その主な手法としては人工ピンニング点(Artificial Pinning Center; APC)の導入と自己磁場($J_c^{s.f.}$)を上げる方法がある。 $J_c^{s.f.}$ を上げる手法の一つとしてはYの一部を別のREに置換することで超伝導特性が向上することが報告されている⁶⁾。Table 1 にTFA-MOD法を用いて作製されたYBCO、またYの一部をSmで置換したY_{0.77}Sm_{0.23}Ba₂Cu₃O_y (YSmBCO)線材の T_c 、 $J_c^{s.f.}$ の値を示す⁷⁾。図より、YBCO線材に比べYSmCBO線材は高い T_c 、 $J_c^{s.f.}$ を示すことがわか

*1 : 大学院理工学研究科 大学院生

*2 : 大学院理工学研究科 准教授(masashi-m@st.seikei.ac.jp)

*3 : (独)科学技術振興機構 ALCA

〒102-0076 東京都千代田区五番町7番地K's五番町
ALCA-Japan Science and Technology Agency (JST), K's Gobancho,
7, Gobancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0076 Japan

る。また, Fig.2 に示すように高い J_c^{sf} を示すYSmBCO線材がYBCO線材に比べ高い磁場中 J_c 特性を示すことが確認できる⁷⁾。

また, 電力機器応用には長尺で高性能な線材の開発も必要不可欠である⁸⁾。前述したTFA-MOD法では, 長尺かつ低コストな線材の開発が可能であり, 実際, Table 2 に示すようにこのTFA-MOD法を用いて数百mの長尺で数百Aと高特性が得られている⁹⁾。しかし, 長尺線材を作製する際の課題として長時間にわたって同じ作製環境(焼成温度(T), 酸素分圧(P_{O_2}), 水蒸気分圧(P_{H_2O})等)を維持することが難しいことがあげられる。そのため作製環境が変化しても高 J_c を得ることが出来る, 広い作製ウィンドウを有する材料の選択が必要不可欠である。

Table 1 に示したように, YBCO線材に比べ T_c , J_c^{sf} ともに高いYの一部をSmに置換させたYSmBCO線材での作製ウィンドウは報告されている⁶⁾が, 高い J_c^{sf} を得られる作製ウィンドウは狭く, 長尺化には不向きである。そこで, 本研究ではTFA-MOD法を用いてYの一部をGdに置換させた $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_x$ (YGdBCO)線材の作製時(本焼時)における T と P_{O_2} を変化させ, それらが超伝導特性に及ぼす影響について検討した。

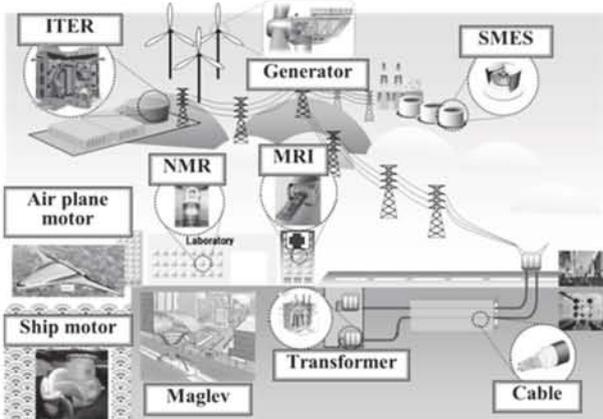


Fig.1 Main applications of superconducting power and magnetic technologies²⁾.

Table 1 T_c and J_c^{sf} for YBCO and YSmBCO CCs⁷⁾.

| Sample | T_c [K] | J_c^{sf} [MA/cm ²] |
|--------|-----------|----------------------------------|
| YBCO | 89.5 | 2.8 |
| YSmBCO | 90.1 | 3.4 |

Table 2 R&D trend in development of superconducting wires at 77 K, self-field⁹⁾.

| Manufacturer or institute | I_c [A/cm] | Length L [m] |
|---------------------------|--------------|--------------|
| AMSC | 466 | 540 |
| SWCC | 310 | 500 |

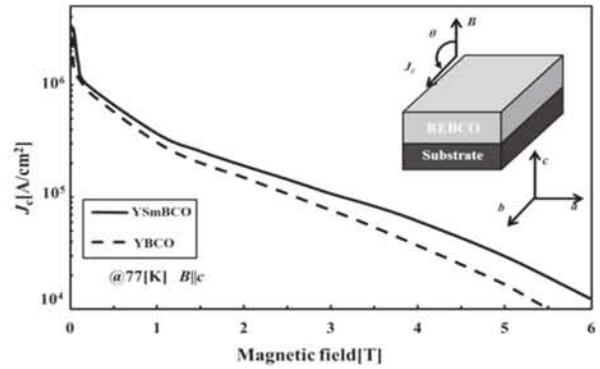


Fig. 2 Magnetic field dependence of J_c at 77K for YBCO and YSmBCO CCs⁷⁾.

2. 線材作製及び評価方法

YGdBCO線材はPLD-CeO₂/IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Y₂O₃/MgO/LMO/Hastelloy™ C276 基板上に原料溶液を塗布, 仮焼, 本焼成を行った。IBAD-Gd₂Zr₂O₇/Y₂O₃/MgO/LMO中間層の膜厚は 0.13[μm]である。CeO₂層の膜厚は 1.0[μm], 面内配向性は $\Delta\phi \sim 1$ [deg.], $\Delta\omega \sim 3$ [deg.]である。原料溶液は Y-, Gd-, Ba-TFA塩および, Cu-オクチル酸を 0.77:0.23:1.5:3 比で混合させ作製した。仮焼条件は水蒸気分圧(P_{H_2O})を 10[vol%], 酸素気流中に 500[°C]まで 5°C/minの昇温速度で焼成を行った。その後, 得られた線材を P_{H_2O} 10[vol%], P_{O_2} 10⁻⁴~10⁻³[atm]のアルゴンガス雰囲気下において 700~760[°C]で本焼成を行った。本焼後の膜厚は 0.6[μm]である。

作製した線材は, 結晶構造をX線回析(XRD)法を用いて評価した。 T_c , J_c 特性は四端子法を用いて, 電気抵抗値の電流-電圧特性(閾値 1[μV/cm])から算出した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 作製ウィンドウ

Fig.3 に作製したYGdBCO線材の作製ウィンドウ, また報告されているYSmBCO線材の作製ウィンドウを示す⁶⁾。ここで示すYGdBCO, YSmBCO線材の領域は $J_c^{sf} \geq 3.0$ [MA/cm²]の領域である。YSmBCO線材は焼成温度 740~800[°C], $P_{O_2} = 10^{-3.5} \sim 10^{-3.0}$ [atm]の領域で 3.0[MA/cm²]以上を示すが, YGdBCO線材は焼成温度 700~760[°C], $P_{O_2} = 10^{-4.0} \sim 10^{-3.0}$ [atm]とYSmBCO線材に比べて作製ウィンドウが広いことが確認された。また, Fig.4 にYSmBCO線材のみの作製ウィンドウを示す⁶⁾。図から, 高温・低酸素分圧側では不純物であるBaCeO₃, 低温・高酸素分圧側では電流を遮断する a 軸配向相の生成により高い J_c^{sf} が得られないことが分かる。次節から今回作製したYGdBCO線材

においても $J_c^{s.f}$ 低下の要因と考えられる $BaCeO_3$ や a 軸配向相について、YSmBCO線材と比較し考察する。

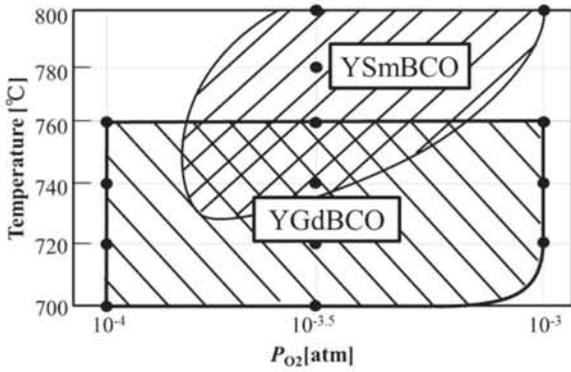


Fig.3 Window of optimum conditions of T - P_{O_2} to get high $J_c^{s.f}$ (≥ 3.0 [MA/cm²]) for YSmBCO⁶⁾ and YGdBCO CCs.

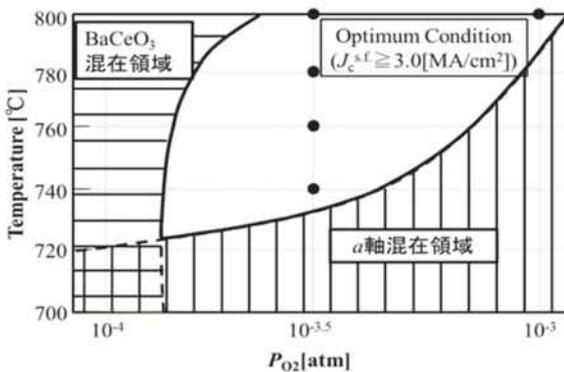


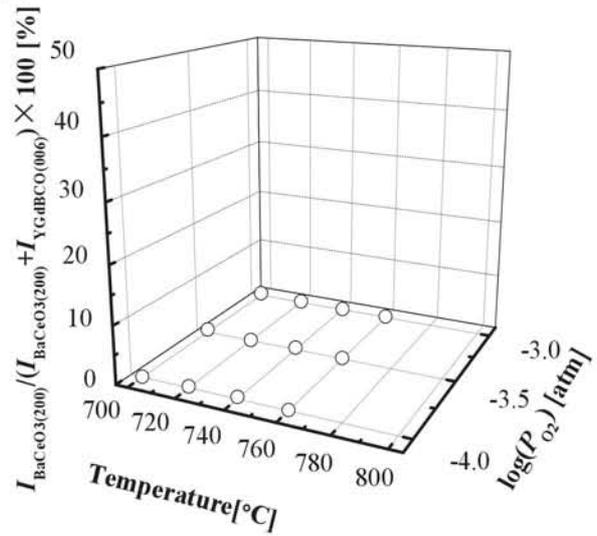
Fig.4 Window of different conditions of T - P_{O_2} for YSmBCO CCs⁶⁾.

3. 2 YGdBCO線材のBaCeO₃生成率

Fig. 5 にYGdBCO線材とYSmBCO線材⁶⁾のBaCeO₃生成率を示す。図よりどちらの線材も高温・低酸素分圧側で数%と同程度であることがわかる。また、Fig.5(b)の挿入図に示すようにYSmBCO線材は高温・低酸素分圧になるにつれてBaCeO₃生成率が高くなっていることから、YGdBCO線材もさらに高温・低酸素分圧で焼成した場合には同様の傾向が見られると考えられる。

高温・低酸素分圧条件の場合、陽イオン(BaとCe)の拡散率が増加することから P_{O_2} の減少に伴ってBaイオンが活性化する⁶⁾。活性化することで CeO_2 層と反応して $BaCeO_3$ が生成されると考えられる。Fig.6に $BaCeO_3$ が生成されたときの線材の断面透過型電子顕微鏡(TEM)画像を示す¹⁰⁾。図より $BaCeO_3$ 上にYBCOが生成されているが、界面エネルギーなどを考慮すると、 $BaCeO_3$ はYBCO成長後に CeO_2 層と反応し生成されると考えられる。

(a) YGdBCO



(b) YSmBCO

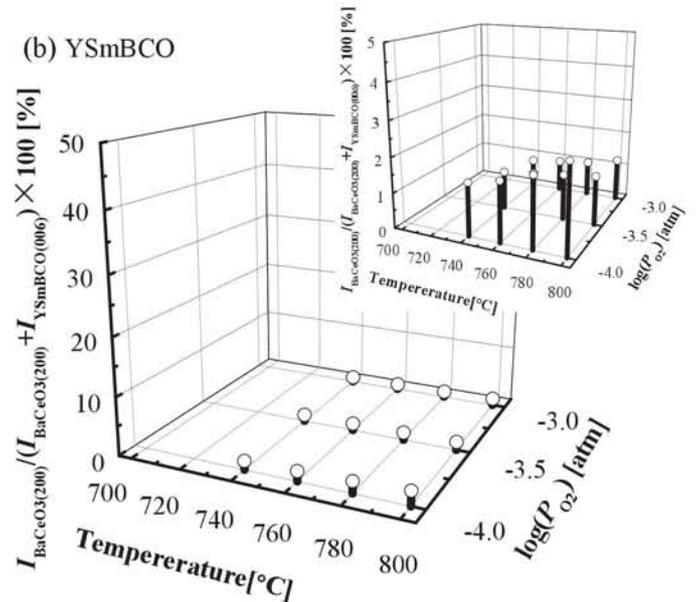


Fig. 5 Influence of T and P_{O_2} on formation of $BaCeO_3$ for (a) YGdBCO, (b) YSmBCO⁶⁾ CCs. Inset figure of (b) is different scale of fraction of $BaCeO_3$. Fraction of $BaCeO_3$ was calculated from XRD peak intensity of $BaCeO_3(200)$, YGdBCO(006) and YSmBCO(006), respectively.

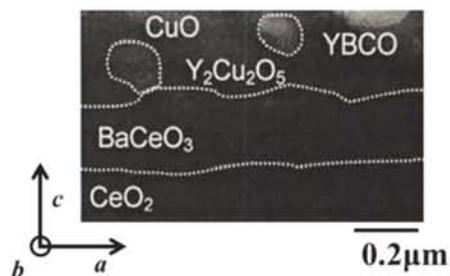


Fig. 6 Cross-sectional TEM image of YBCO CCs¹⁰⁾.

3. 3 YGdBCO線材のa軸配向相混在率

Fig. 7 にYGdBCO線材とYSmBCO線材⁶⁾のa軸配向相混在率を示す。図より、どちらも低温・高酸素分圧側でa軸配向率が高くなる傾向にある。しかし、YGdBCO線材は全体的にa軸配向相混在率が低いことが確認できる。これは以下のように考察できる。

a軸配向相の生成メカニズムを考察するために、Fig.8 のような擬ホモエピタキシャル核生成(QHEN)モデル¹¹⁾の模式図を考える。CeO₂層上に数十nm程度の極薄c軸配向層が

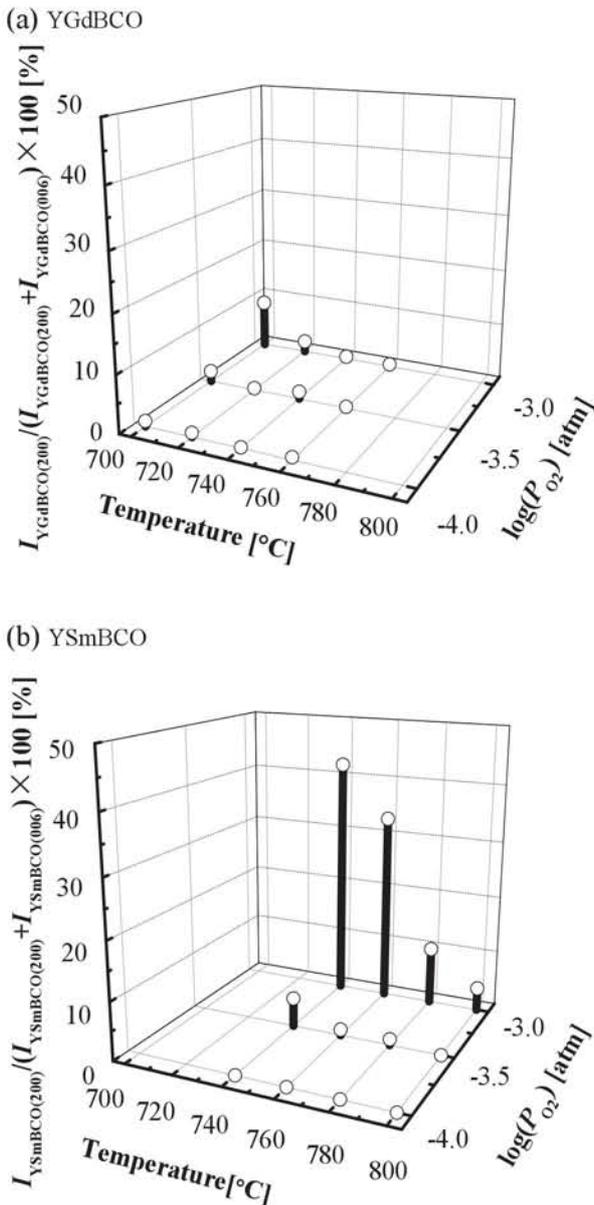


Fig. 7 Fraction of a-axis oriented phases for (a) YGdBCO, (b) YSmBCO⁶⁾CCs with different *T* and *P*_{O₂}. Values of vertical axis in figure were calculated from ratio of XRD peak intensity of YGdBCO(200), (006) and YSmBCO(200), (006), respectively.

成長しており、その後*T*や*P*_{O₂}などによりa軸配向かc軸配向のどちらかが決まり、REBCO膜成長は2次元核(2-dimensional nucleus ;2D)成長すると仮定する。このモデルはPLD法におけるモデルであるが、Fig.9のTEM画像に示すようにTFA-MOD法においてもc軸配向層上にa軸配向することが確認されている¹²⁾ため、このモデルを用いて考察する。なおここでは、(Y,RE)BCOとしてではなく、(Y,RE)BCO中のREBCO(GdBCO,SmBCO)のみについて考える。

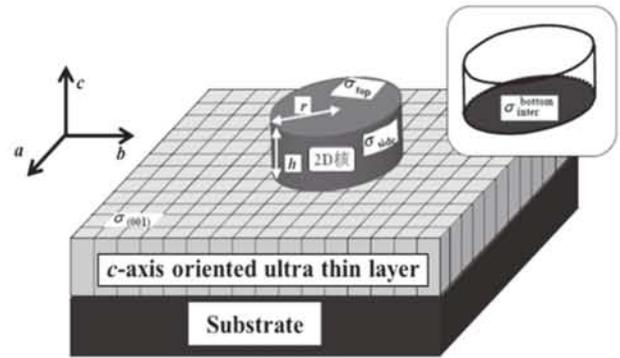


Fig.8 Pattern diagrams of Quasi-Homo-Epitaxial Nucleation (QHEN) model¹¹⁾. Inset figure is a schematic diagram of σ_{inter}^{bottom} .

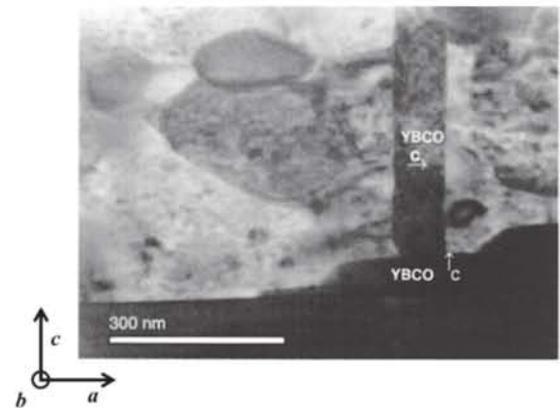


Fig.9 Cross-sectional TEM image of a-axis oriented grains for YBCO CCs¹²⁾.

REBCO結晶が成長するときの半径を*r*、高さ*h*の2D核生成時の系のGibbsの自由エネルギー変化量 $\Delta G(r)$ は、結晶成長の駆動力である化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ を用いて

$$\Delta G(r) = -\frac{\pi hr^2}{v_{123}}\Delta\mu + 2\pi hr\sigma_{side} + \pi r^2\sigma_{top} + \pi r^2\sigma_{inter}^{bottom} - \pi r^2\sigma_{(001)} \quad (1)$$

で表される。ここで v_{123} はREBCO格子分の体積、 σ_{top} 、 σ_{side} 、 σ_{inter}^{bottom} および $\sigma_{(001)}$ は2D結晶核の上面、側面、c軸配向層-2D核界面およびREBCO(001)面の単位面積あたりの表面自由エネルギーを表す。Fig.10に $\Delta G(r)$ の*r*依存性を示す¹¹⁾。図より、 $r=r^*$ において $\Delta G(r)$ は最大値を示し、それ以上になると減少する。これは、熱揺らぎがエネル

ギ一障壁 ΔG^* を越えたときに、 $r > r^*$ の大きさを持った核が生成され、 r がそれ以上になると急速に成長することを意味する。このときの r^* 、 ΔG^* をそれぞれ臨界核半径、臨界核の核生成エネルギーと呼び、

$$r^* = \frac{v_{123} h \sigma_{\text{side}}}{h \Delta \mu - v_{123} (\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi v_{123} (h \sigma_{\text{side}})^2}{h \Delta \mu - v_{123} (\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (3)$$

で表すことが出来る。

Fig.11 に REBCO 薄膜の極薄 c 軸配向層上における c 軸配向及び a 軸配向核生成時の ΔG^* の $\Delta \mu$ 依存性を示す¹¹⁾。図において c 軸配向及び a 軸配向核生成の ΔG^* が逆転する $\Delta \mu$ を $\Delta \mu^*$ とする。 $\Delta \mu^*$ を境に $\Delta \mu$ が小さい場合には c 軸配向する際の臨界核生成エネルギーが低く、 c 軸配向相が生成されやすいと考えられる。また、 $\Delta \mu$ が高い場合には a 軸配向する際の臨界核生成エネルギーが低く、 a 軸配向相が生成されやすいと考えられる。

化学ポテンシャル差 $\Delta \mu$ は

$$\Delta \mu = k_B T \ln \left(\frac{P(T)}{P_e(T)} \right) \quad (4)$$

で表され、ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 $P(T)$ 及び $P_e(T)$ はそれぞれ REBCO の蒸気圧及び平衡蒸気圧を示す。また、 $P_e(T)$ は

$$P_e(T) = C \exp \left(-\frac{AT_p}{k_B T} \right) \quad (5)$$

で表すことが出来、 T_p は包晶温度、 C 、 A は比例定数である。この式から T_p によって $\Delta \mu$ が変化することがわかる。Table3 に GdBCO、SmBCO 線材の T_p を示す¹³⁾。表より GdBCO は SmBCO に比べ T_p が低いことから、(4)(5)式より

$$\Delta \mu_{\text{Gd}} < \Delta \mu_{\text{Sm}} \quad (6)$$

となる。

Fig.12 に GdBCO 及び SmBCO 線材の $\Delta \mu$ と T の関係を示す。図より T_p の差から GdBCO 線材の方が、より低い温度でも a 軸配向相が生成されにくいことがわかる。以上のことから、YGdBCO 線材は低温側でも a 軸配向相混在率が低く、高い $J_c^{\text{s.f}}$ を得ることが可能であると考えられる。

Table3 Peritectic decomposition temperature for GdBCO and SmBCO CCs¹³⁾.

| Sample | Peritectic decomposition temperature | |
|--------|--------------------------------------|--|
| | $(T_p)[^\circ\text{C}]$ | |
| SmBCO | 1300 | |
| GdBCO | 1350 | |

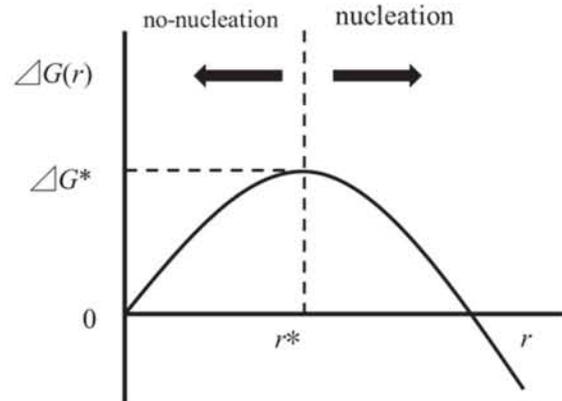


Fig.10 r dependence of $\Delta G(r)$ for nucleation¹¹⁾.

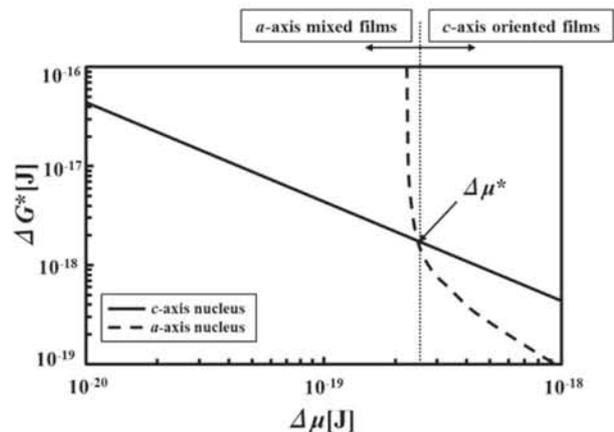


Fig.11 ΔG^* as a function of $\Delta \mu$ in REBCO CCs¹¹⁾.

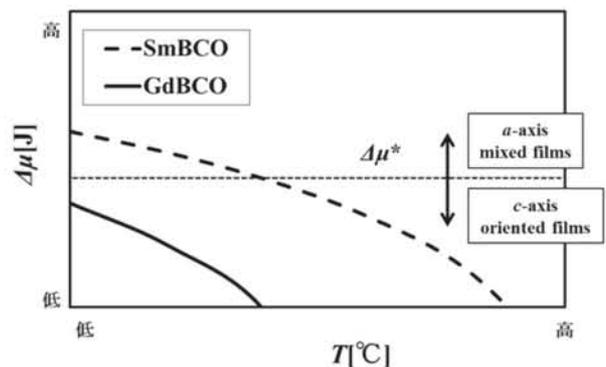


Fig.12 Relationship between $\Delta \mu$ and T for YGdBCO and YSmBCO CCs.

3. 4 最適条件下における YGdBCO 線材の T_c 及び $J_c^{\text{s.f}}$.

Table 4 に YGdBCO 及び YSmBCO 線材⁶⁾の T_c 、 $J_c^{\text{s.f}}$ を示す。YGdBCO 線材の最適条件下 ($720[^\circ\text{C}]$ 、 $10^{-3.5}[\text{atm}]$) において、 T_c 、 $J_c^{\text{s.f}}$ は $90.5[\text{K}]$ 、 $4.3[\text{MA}/\text{cm}^2]$ と YSmBCO 線材よりも高いことが確認された。

Table 4 T_c and J_c^{sf} of optimum condition for YGdBCO and YSmBCO CCs⁹⁾.

| Sample | T [°C] | P_{O_2} [atm] | T_c [K] | J_c^{sf} [MA/cm ²] |
|--------|----------|-----------------|-----------|----------------------------------|
| YSmBCO | 760 | $10^{-3.5}$ | 90.1 | 3.4 |
| YGdBCO | 720 | $10^{-3.5}$ | 90.5 | 4.3 |

一般的にGdBCOに比べSmBCOの方が高い T_c , J_c^{sf} を示すことが知られている。Table 4 にREのイオン半径、REBCO超伝導体の包晶温度¹³⁾および T_c ¹⁴⁻¹⁷⁾を示す。また、Table 5 に a, b 軸及び c 軸の格子定数^{18,19)}を示す。Table 5 よりイオン半径が大きくなるに従いREBCOの T_p は高くなり、 T_c が高くなる傾向にある。また、Table 6 よりイオン半径が大きくなるに従い a, b, c 軸長が長くなるのが分かる。しかし、YGdBCOとYSmBCOを比較するとSmBCOの包晶温度が高いにも関わらず T_c はYSmBCO線材より高い。これは、GdがSmよりもBaと置換しにくいからと考えられる。REのイオン半径がGdよりも大きく、Baのイオン半径(0.143nm)に近いREBCOはREがBaサイトへ置換し $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ で表される置換型固溶体を形成する。REBCOはキャリア濃度に依存して T_c が変化し、RE/Ba置換が起こることでCuO₂面のホール濃度が減少、 T_c が低下する²⁰⁻²²⁾。ゆえに、Gdよりもイオン半径が大きいSmがRE/Ba置換し T_c に影響を与えたため、YSmBCO線材よりもYGdBCO線材の方が高い T_c を示すと考えられる。

また、YGdBCO線材の J_c^{sf} が高い理由としては以下のようなことが考えられる。磁束クリープがないと仮想した場合の J_{c0} は²³⁾

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (7)$$

で表される。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。(7)式より T_c が高いほど J_{c0} も高い値であることが分かる。ゆえに、YSmBCO線材よりも高い T_c を示すYGdBCO線材の方が高い J_c^{sf} を示すと考えられる。

Table 5 Ionic radius, peritectic decomposition temperature¹³⁾ and T_c ¹⁴⁻¹⁷⁾ for YBCO, YSmBCO and YGdBCO CCs.

| Sample | Ionic radius[nm] | T_p [°C] | T_c [K] |
|--------|------------------|------------|-----------|
| YBCO | 0.102 | 1280 | 89.5 |
| SmBCO | 0.105 | 1300 | 91 |
| GdBCO | 0.108 | 1350 | 93 |

Table 6 Lattice constant for YBCO, YSmBCO and YGdBCO CCs.

| Sample | Lattice constant[Å] | | |
|--------|---------------------|------|-------|
| | a | b | c |
| YBCO | 3.82 | 3.88 | 11.66 |
| SmBCO | 3.85 | 3.91 | 11.73 |
| GdBCO | 3.84 | 3.90 | 11.70 |

4. まとめ

本研究では、長尺線材を作製する際に必要不可欠である広い作製ウィンドウを有する材料の選択を目的とし、YGdBCO線材の異なる本焼時の焼成温度及び酸素分圧による影響を検討した。また、YSmBCO線材と比較し、その優位性を検討した。その結果、YGdBCO線材は広い作製ウィンドウを有していることが確認された。高温、低酸素分圧側ではBaCeO₃生成率はYGdBCO線材、YSmBCO線材ともに数%と同程度であった。低温・高酸素分圧側ではYGdBCO線材はYSmBCO線材よりも a 軸配向混在率が低いことが確認された。 a 軸配向混在率が低い理由としては、成長モデルよりYの一部をGdで置換することで化学ポテンシャル差($\Delta\mu$)が低くなり、低温でも c 軸配向しやすくなったと考えられる。また、最適条件下において T_c, J_c^{sf} は90.5[K], 4.3[MA/cm²]と高い値が確認された。今後、今回作製したYGdBCO線材の長尺化、機器応用が期待される。

5. 謝辞

本研究の一部は、成蹊大学理工学部 特別研究費の助成を受けて行われたものである。また、一部はJST戦略的創造研究推進事業ALCAの一環として行われたものである。超電導工学研究所における研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託によって実施されたものである

線材評価に関してご協力頂きました、高木裕司氏をはじめとする超電導工学研究所 線材研究開発部の皆様方に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller: "Possible high T_c superconductivity in the Ba-Lu-Cu-O system", Z. Phys. B **64** (1986) 189-193.

- 2) M.Miura, submitted.
- 3) Y. Shiohara, N. Fujiwara, H. Hayashi, S. Nagaya, T. Izumi, M. Yoshizumi : “Japanese efforts on coated conductor processing and its power applications;- New 5 year project for materials and power applications of coated conductors (M-PACC)-”, *Physica C* **469** (2009) 863-867.
- 4) P.C. McIntyre, M.J. Cima and M.F. Ng : *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 4183-4187.
- 5) T. Izumi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Nakamura and Y. Shiohara : ” High- J_c YBCO coated conductors by metal organic deposition method using trifluoroacetates”, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **13** (2003) 2500-2503.
- 6) M. Miura, M. Yoshizumi, Y. sutoh, K. Nakaoka, S. Miyata, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Goto, A. Yoshinaka and A. Yajima: “Introduction of pinning center to enhance I_c under magnetic fields in REBCO coated conductors fabricated by advanced TFA-MOD process”, *Physica C* **468** (2008) 1643-1646.
- 7) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara: “Rare Earth Substitution Effects and Magnetic Field Dependence of Critical Current in $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_y$ Coated Conductors with Nanoparticles (RE = Sm, Gd)”, *Appl. Phys. Exp.* **2** (2009) 023002.
- 8) T. Izumi and Y. Shiohara : “Current Status of Coated Conductor Development in M-PACC Project -Development of Coated Conductors for Electric Power Applications-”, *TEION KOGAKU* **46** (2011) 350-357 (in Japanese).
- 9) Y. Shiohara, T. Taneda, and M. Yoshizumi: “Overview of Materials and Power Applications of Coated Conductors Project”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010007.
- 10) Y. Tokunaga: 2004 PhD Thesis Kyushu University, Fukuoka.
- 11) M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida: “The Mechanism for the Formation of a -Axis Phase in High- J_c $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ Thick Films Prepared by Low Temperature Growth Technique”, *J. Japan Inst. Metals*, **71** (2007), 999-1005.
- 12) T. Puig, J.C. Gonzalez, A. Pomar, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, J. Gazquez, F. Sandiumenge, S. Pinol and X. Obradors: “The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD $YBa_2Cu_3O_7$ films”, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 1141-1150.
- 13) M. Tagami et al., *J. Jpn. Ins. Metals* **60** (1996) 353.
- 14) T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro, and Y. Iye : “Structures and Upper Critical Fields of High T_c Superconductors $(RE)Ba_2Cu_3O_x$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1304-L1306.
- 15) S. Tsurumi, M. Hikita, T. Iwata, K. Semba, and S. Kurihara : “High T_c superconductivities of $A_2Ba_4Cu_6O_{14+y}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L856-857.
- 16) Z. Zou, K. Oka, T. Ito, and Y. Nishihara : “Bulk superconductivity in single crystals of $PrBa_2Cu_3O_x$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L18-20.
- 17) Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi and M. Yonezawa : “The orthorhombic-tetragonal phase transformation and oxygen deficiency in $LnBa_2Cu_3O_{7-d}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L64-L66.
- 18) M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo : “Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O”, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- 19) J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel : “Oxygen and Rare-Earth Doping of The 90-K Superconducting Perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ”, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226-234.
- 20) M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi and N. Sakai : “Flux pinning in melt-grown $NdBa_2Cu_3O_y$ and $SmBa_2Cu_3O_y$ superconductors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715-L717.
- 21) M. Nakamura, Y. Yamada, Hirayama, Y. Ikuhara, and Y. Shiohara : “Correlation between anomalous peak effect in magnetic hysteresis loop and nanoscale structure for $NdBa_2Cu_3O_{7-d}$ single-crystal superconductor”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 3882-3886.
- 22) T. Hirayama, Y. Ikuhara, M. Nakamura, Y. Yamada, and Y. Shiohara : “Periodic fluctuation of Ba-Nd ratio in single crystals of high- J_c $NdBa_2Cu_3O_{7-d}$ ”, *J. Mater.Res.* **12** (1997) 293-295.
- 23) T. Matsusita, M. Kiuchi, K. Kimura, S. Miyata, A. Ibi, T. Muroga, Y. Yamada and Y. Shiohara : “Dependence of critical current properties on the thickness of the superconducting layer in YBCO coated tapes”, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) S227-S231.