

博士論文

REBCO バルクにおける  
金属組成の精密制御と超伝導特性

平成 29 年 2 月

東京大学大学院  
工学系研究科 応用化学専攻  
瀬戸山 結衣

指導教員 岸尾光二教授



## はしがき

Bednorz と Müller が高温超伝導を発見してから 30 年が経過した。その機構は未だ解明されていない部分が多いものの、数々の研究開発の通じ、高温超伝導体の応用分野は大きく拡がりつつある。医療、エネルギー、環境、自然科学研究の分野において、電気抵抗ゼロ、Meissner 効果、ピンニング効果といった特徴を活かした幅広い機器への応用が期待され、一部が既に実現している。超伝導技術は、将来的に人類社会の課題解決に大きく貢献するキーテクノロジーとなると予想できる。

本論文では、銅酸化物高温超伝導体のひとつである  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  のバルク材料を扱う。内部を周回する永久電流により、大型超伝導マグネットの発生磁場と同程度の強磁場を捕捉できるこの材料は、消費電力の低さ、高い磁気勾配、小さなサイズが大きな魅力となり、強力超伝導磁石として磁気薬剤搬送、船舶用モータ、次世代 NMR、磁気分離装置などさまざまな機器応用への研究開発が行われている。これらの応用例の殆どが、バルクを冷凍機で冷却( $< 60 \text{ K}$ )して使用することを想定しており、小型(直径  $30 \text{ mm}$  程度)で強力(数 T)なバルク磁石開発が期待されている。バルクの捕捉磁場は臨界電流特性に依存するため、臨界電流密度  $J_c$  の向上が重要となる。しかし  $77 \text{ K}$  の特性に注目した研究はこれまで数多く報告されている一方で、機器応用で想定されている中低温( $40 - 60 \text{ K}$ )、高磁場下( $\sim 10 \text{ T}$ )での  $J_c$  特性改善に注目した研究例は乏しい。

そこで本論文では、応用する温度や磁場を考慮した REBCO 溶融凝固バルクの高  $J_c$  化指針の確立を目的とした。また、それを通じて REBCO バルクにおける母相とピンニング機構との関係を解明することも目指した。方針としては従来多く研究されてきた「組織制御」や「磁束ピンニングセンターの導入」だけでなく、「母相の組成制御」という 3 つ目のアプローチからも高  $J_c$  化に取り組んだ。REBCO バルクのさらなる高  $J_c$  化が達成されれば、高捕捉磁場特性を有する REBCO バルクの開発が可能となり、先述の応用機器の実現や新たな応用分野の開拓につながることを予想できる。また、REBCO バルクにおける母相とピンニング機構との関係が解明されれば、REBCO バルクだけでなく他の銅酸化物高温超伝導材料の特性改善にむけた一般的な指針が得られることも期待できる。

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1. 超伝導体の特徴 .....	1
1.1.1. 電気抵抗ゼロ .....	1
1.1.2. Meissner 効果 .....	1
1.1.3. 超伝導の限界 .....	1
1.2. 第 II 種超伝導体における磁束ピンニング .....	2
1.2.1. 超伝導体の熱力学、第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体 .....	2
1.2.2. 磁束の量子化 .....	3
1.2.3. 磁束ピンニング機構 .....	4
1.2.4. 不可逆磁場 .....	6
1.3. RE123 系銅酸化物超伝導体 .....	6
1.3.1. RE123 の結晶構造と酸素不定比性 .....	6
1.3.2. RE 種による物性の変化 .....	8
1.3.3. 元素置換 .....	10
1.3.4. 渦糸状態 .....	11
1.4. REBCO 溶融凝固バルク .....	13
1.4.1. 作製手法 .....	14
1.4.2. REBCO バルクにおける結晶成長領域 .....	15
1.4.3. 磁束ピンニングセンター .....	18
1.4.4. 捕捉磁場特性と着磁技術 .....	22
1.4.5. 応用例 .....	24
1.4.6. 捕捉磁場特性改善指針とバルクの大型化 .....	30
1.4.7. 応用にむけた課題 .....	31
1.5. 本論文の目的・方針、予想されるインパクト .....	33
1.6. 本論文の構成 .....	34
第2章 実験方法 .....	35
2.1. 使用試薬 .....	35
2.2. REBCO 溶融凝固バルクの作製 .....	36
2.2.1. RE123 および RE211 の原料粉末の作製 .....	36
2.2.2. 前駆体ペレットの成型 .....	36
2.2.3. 種結晶の作製 .....	37
2.2.4. 溶融成長 .....	37
2.2.5. バルクの切り出し・研磨 .....	38
2.2.6. 酸素気流中でのポストアニール .....	38
2.3. 物性評価・組織観察 .....	39
2.3.1. 微細組織観察・局所組成分析 .....	39
2.3.2. 粉末 X 線回折・格子定数精密化 .....	40
2.3.3. 磁化測定 .....	40

2.3.4. 捕捉磁場測定 .....	40
第3章 前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善 .....	41
3.1. 背景 .....	41
3.1.1. REBCO バルクの機械的強度 .....	41
3.1.2. REBCO バルク内の残存ポイド .....	41
3.1.3. 機械的強度向上による捕捉磁場の向上 .....	43
3.1.4. RE123 原料粉末の微細化 .....	43
3.2. 目的と方針 .....	44
3.3. YBCO バルクでの評価 .....	44
3.3.1. 実験方法 .....	44
3.3.2. バルクのサイズと微細組織の変化 .....	46
3.3.3. 磁化特性の変化 .....	49
3.4. DyBCO バルクでの評価 .....	55
3.4.1. 実験方法 .....	55
3.4.2. バルクのサイズと微細組織の変化 .....	56
3.4.3. 磁化特性の変化 .....	56
3.5. 第3章のまとめ .....	58
3.6. 第3章の補遺 .....	58
3.6.1. $L_c = 5 \text{ mm}$ での組織・超伝導特性の変化 .....	58
3.6.2. $a$ -growth 領域における組織・超伝導特性 .....	60
3.6.3. 微細粉末から作製した RE 混合 REBCO バルクの超伝導特性 .....	62
第4章 磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果 .....	63
4.1. 背景 .....	63
4.1.1. RE/Ba 固溶領域 .....	63
4.1.2. REBCO 材料における RE 混合 .....	65
4.1.3. Dy, Y を中心とした RE 混合 REBCO 溶融凝固バルク .....	68
4.2. 目的と方針 .....	70
4.3. 実験方法 .....	70
4.4. 中希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク .....	72
4.4.1. 酸素アニール温度の最適化 .....	72
4.4.2. 格子定数、微細組織、RE 分布 .....	74
4.4.3. 超伝導特性 .....	76
4.5. 重希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク .....	78
4.5.1. 格子定数、微細組織、RE 分布 .....	78
4.5.2. 超伝導特性 .....	79
4.5.3. 高酸素分圧下でのアニールの効果 .....	80
4.5.4. TEM による微細組織観察 .....	80
4.6. 低温・高磁場までの $J_c$ 特性 .....	82
4.7. 直方晶性と磁束ピンニング力の系統的な変化 .....	85
4.7.1. RE/Ba 固容量の推定 .....	85

4.7.2.	77 K におけるピンニング特性.....	85
4.7.3.	60 K におけるピンニング特性.....	86
4.8.	第 4 章のまとめ.....	87
4.9.	第 4 章の補遺.....	89
4.9.1.	RE による格子定数と直方晶性の変化.....	89
第 5 章	RE 混合バルクの RE211 粒子のサイズ決定因子.....	90
5.1.	背景.....	90
5.1.1.	RE211 粒子による磁束ピンニング.....	90
5.1.2.	REBCO バルク内での RE211 粒子の分布.....	91
5.1.3.	RE211 粒子の粗大化機構.....	93
5.1.4.	RE211 粒子の微細化.....	93
5.1.5.	RE の液相への溶解度.....	95
5.1.6.	RE による RE211 粒子のサイズ変化.....	96
5.2.	目的と方針.....	97
5.3.	Pt 添加試料における評価.....	97
5.3.1.	実験方法.....	97
5.3.2.	(Gd,Dy)BCO と (Dy,Gd)BCO の比較.....	98
5.3.3.	(Dy,RE <sup>''</sup> )BCO (RE <sup>''</sup> = Gd, Y, Ho) の比較.....	99
5.4.	Pt 無添加試料における評価.....	101
5.4.1.	実験方法.....	101
5.4.2.	急冷試料中の RE211 粒子の分布.....	101
5.4.3.	急冷試料中の RE211 粒子内の RE 分布.....	103
5.5.	部分熔融状態での RE211 粒子のサイズ変化の考察.....	106
5.5.1.	RE123 相の分解温度の違いによる RE211 粒子のサイズの変化.....	106
5.5.2.	RE の液相への溶解度の違いによる RE211 粒子のサイズの変化.....	107
5.6.	第 5 章のまとめ.....	109
第 6 章	高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善.....	110
6.1.	背景.....	110
6.1.1.	荷電粒子と物質の相互作用.....	110
6.1.2.	高エネルギー粒子による原子の弾き出し.....	110
6.1.3.	高エネルギー電子と物質の相互作用.....	111
6.1.4.	REBCO 超伝導体への粒子線照射.....	112
6.2.	目的と方針.....	114
6.3.	実験方法.....	115
6.4.	複数回照射による $J_c$ 向上.....	116
6.5.	RE/Ba 固溶量と $J_c$ 向上.....	119
6.6.	RE123 母相の違いによる $J_c$ 向上の変化についての考察.....	120
6.7.	35 MeV 電子線による照射欠陥.....	121
6.8.	第 6 章のまとめ.....	122
第 7 章	Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの臨界電流特性.....	123

7.1. 背景.....	123
7.1.1. REBCO 溶融凝固バルクの諸物性値に対する Ag 添加効果.....	123
7.1.2. REBCO 溶融凝固バルクの超伝導特性に対する Ag 添加効果.....	123
7.2. 目的と方針.....	125
7.3. Ag 添加 RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクの $J_c$ 特性の評価.....	126
7.3.1. 実験方法.....	126
7.3.2. 位置によるボイド分布の変化.....	127
7.3.3. 酸素アニール温度の最適化と Ag 無添加試料との $J_c$ 特性の比較.....	128
7.3.4. 77 K におけるピンニング力密度と RE/Ba 固容量の関係.....	130
7.3.5. 高 $J_c$ 化に向けた RE の組合せの提案.....	131
7.4. Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの大型化と捕捉磁場特性.....	133
7.4.1. 実験方法.....	133
7.4.2. 77 K における捕捉磁場分布.....	135
7.4.3. 捕捉磁場の温度依存性.....	137
7.4.4. 捕捉磁場向上にむけて.....	138
7.5. 第 7 章のまとめ.....	139
7.6. 第 7 章の補遺.....	140
7.6.1. 酸素アニール温度による Ag 添加 REBCO バルクの超伝導特性の変化.....	140
7.6.2. Ag 添加 REBCO バルクの超伝導特性の位置依存性.....	142
7.6.3. Ag 添加試料の軸長と直方晶性.....	143
7.6.4. その他の捕捉磁場分布評価の結果.....	145
第 8 章 REBCO バルクのさらなる高特性化に向けた研究.....	149
8.1. バッファーペレットを用いた REBCO バルクの育成.....	149
8.1.1. 背景.....	149
8.1.2. 目的と方針.....	150
8.1.3. 実験方法.....	151
8.1.4. バッファーペレットの有無による結晶成長の違い.....	151
8.1.5. バッファーペレットを用いて作製した YBCO バルクの超伝導特性.....	152
8.2. 組成勾配をもつ REBCO バルクの育成.....	154
8.2.1. 背景.....	154
8.2.2. 目的と方針.....	155
8.2.3. 実験方法.....	155
8.2.4. RE 組成勾配をもった~25 mm $\phi$ のバルクの育成.....	156
8.3. BaO <sub>2</sub> 添加 REBCO バルクの作製と評価.....	157
8.3.1. 背景.....	157
8.3.2. 目的と方針.....	158
8.3.3. 実験方法.....	158
8.3.4. バルク表面の形状の変化.....	159
8.3.5. RE/Ba 固容量が多い試料における BaO <sub>2</sub> 添加による $J_c$ 向上.....	160
8.3.6. RE/Ba 固容量が少ない試料における BaO <sub>2</sub> 添加による $J_c$ 低下.....	161

8.3.7. BaO <sub>2</sub> 添加による磁束ピンニング特性変化と直方晶性の関係.....	162
8.4. 第 8 章のまとめ.....	163
8.5. 第 8 章の補遺.....	164
8.5.1. $L_c = 2 \text{ mm}$ 以外の領域における BaO <sub>2</sub> 添加による $J_c$ 向上.....	164
8.5.2. 微細粉末使用による $J_c$ 向上.....	165
第 9 章 総括.....	166
9.1. 各章の研究のまとめ.....	166
9.1.1. 第 3 章 前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善.....	166
9.1.2. 第 4 章 磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果.....	166
9.1.3. 第 5 章 RE 混合バルクの RE211 粒子のサイズ決定因子.....	167
9.1.4. 第 6 章 高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善.....	167
9.1.5. 第 7 章 Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの臨界電流特性.....	167
9.1.6. 第 8 章 REBCO バルクのさらなる高特性化に向けた研究.....	168
9.2. REBCO 溶融凝固バルクの高 $J_c$ 化指針.....	168
9.3. 今後の展望.....	170
参考文献.....	173
発表状況.....	182
論文発表 (査読有).....	182
国際学会発表 (ポスター発表、査読有).....	182
国内学会発表 (口頭発表、査読無).....	183
受賞.....	183
アウトリーチ活動.....	183
謝辞.....	184



## 第1章 序論

本章では、超伝導現象および RE123 系高温超伝導体について詳述したうえで、REBCO 溶融凝固バルク材料の現状と課題をまとめ、本論文の目的・方針を述べる。

### 1.1. 超伝導体の特徴

#### 1.1.1. 電気抵抗ゼロ

超伝導において最初に発見され、かつ最も重要な性質は、低温で電気抵抗がゼロになることである。BCS 理論<sup>1</sup>によれば超伝導状態では、スピンの互いに逆向きで運動量の大きさが等しい2つの電子が、電子-格子相互作用を介して電子対(Cooper 対、対の全運動量はゼロ)を形成する。この電子対はボーズ凝縮を起こし、エネルギーギャップに相当するエネルギーを与えない限り破壊されることはない。ここに電場が加わると電子単独の場合とは異なり、電子対の運動は電子対が壊れない限り、妨げられることなく電場によって加速する。これが電気抵抗ゼロの原理である<sup>2</sup>。この性質が超伝導体を用いた低損失回路や高電流密度通電や永久電流閉回路の応用に繋がっている。

#### 1.1.2. Meissner 効果

電気抵抗ゼロと並んで重要な超伝導の特徴に、超伝導体が磁場を排除する性質がある。電子が Cooper 対を形成することで対の全運動量はゼロになるが、磁場が印加されるとローレンツ力により余分な運動量が発生する。その運動量を打ち消すように電子対が動き超伝導体表面に遮蔽電流が流れることで、内部の磁場が排除される現象が生じる。これを Meissner 効果と呼ぶ<sup>3</sup>。なお、超伝導体の内部と外部の磁場は連続するため Meissner 状態でも超伝導体表面には磁場は一部侵入する。その侵入の長さを表した値が磁場侵入長 $\lambda$ である<sup>2</sup>。

#### 1.1.3. 超伝導の限界

上述のように超伝導体は優れた性質を有するが、温度・磁場・電流密度について限界を有する。それぞれの限界値を臨界温度  $T_c$ 、臨界磁場  $H_c$ 、臨界電流密度  $J_c$  と呼ばれる。Fig. 1-1 は超伝導体の限界を示した図であり、超伝導状態は温度・磁場・電流密度の大きさが  $T_c$ 、 $H_c$ 、 $J_c$  以下の範囲内であれば超伝導状態は実現する。 $T_c$  や  $H_c$  は物質ごとに決まった値であるが、 $J_c$  は有効なピンニングセンターの導入や超伝導体の結晶粒界制御などで改善することが可能である<sup>2</sup>。

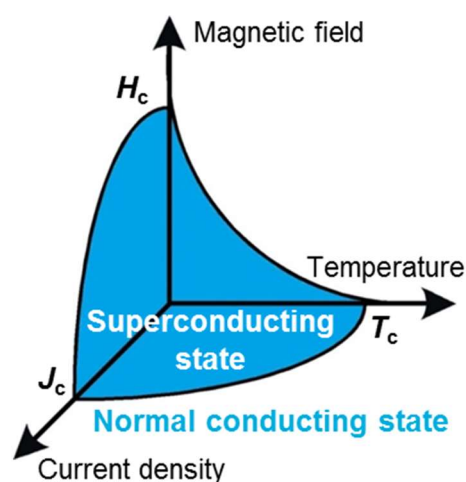


Fig. 1-1 Schematic illustration of limits of superconducting state.

## 1.2. 第 II 種超伝導体における磁束ピンニング

### 1.2.1. 超伝導体の熱力学、第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体

超伝導体の場合、超伝導状態になっても体積はほとんど変化しないため、Gibbs の自由エネルギーの変化は

$$dG = -S dT - \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}$$

と表すことができる。単位体積当たりの Gibbs の自由エネルギー  $g$  の変化は、温度  $T$  一定で外部磁場を 0 から  $H$  にしたとき、

$$g(T, H) - g(T, 0) = -\int_0^H \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}$$

となる。常伝導状態では  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  であるため、

$$g_n(T, H) = g_n(T, 0) - \int_0^H \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} = g_n(T, 0) - \frac{\mu_0 H^2}{2}$$

となる。一方、超伝導状態では  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$  であるため、

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) - \left( \frac{\mu_0 H^2}{2} + \int_0^H \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \right)$$

となる。Meissner 状態では  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$  であるので、磁場中の超伝導状態と常伝導状態の Gibbs の自由エネルギーの差は、

$$\begin{aligned} g_s(T, H) - g_n(T, H) &= g_s(T, 0) - g_n(T, 0) - \int_0^H \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \\ &= g_s(T, 0) - g_n(T, 0) + \frac{\mu_0 H^2}{2} \end{aligned}$$

と表される<sup>4</sup>。超伝導状態  $g_s(T, H) < g_n(T, H)$  を維持するためには、超伝導状態に転移することで得をする超伝導凝縮エネルギー  $g_n(T, 0) - g_s(T, 0)$  が、磁場を排除するために必要なエネルギー  $\mu_0 H^2 / 2$  を超えていなければならない<sup>5</sup>。

Ginzburg-Landau 方程式<sup>6</sup>で定義されるコヒーレンス長  $\xi$  (電子対の空間的な広がりを示す長さ) と磁場侵入長  $\lambda$  の比、GL パラメータ  $\kappa (= \lambda / \xi)$  が  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  である超伝導体を第 I 種超伝導体、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$  である超伝導体を第 II 種超伝導体と呼ぶ。この 2 種類の超伝導体は磁場に対する応答が異なる。Fig. 1-2 に理想的な第 I 種超伝導体および第 II 種超伝導体の  $B-H$  曲線を示す<sup>7</sup>。

第 I 種超伝導体は磁場が臨界磁場  $H_c$  までは超伝導状態を維持し外部磁場  $H$  を排除するが、 $H_c$  以上では超伝導状態よりも常伝導状態の自由エネルギーが低くなることで常伝導に転移する<sup>8</sup>。また、

$$g_s(T, H_c) = g_n(T, H_c)$$

であることから、超伝導凝縮エネルギーは

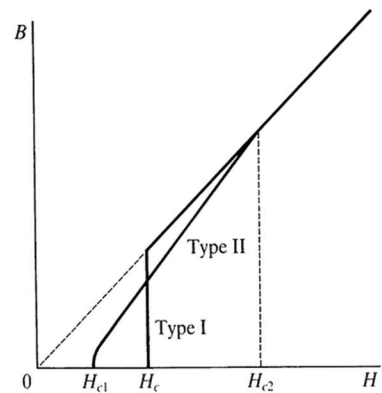


Fig. 1-2 Comparison of flux penetration of type I and type II superconductors with the same thermodynamic critical field  $H_c$ .  $H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c$ .<sup>7</sup>

$$g_s(T,0) - g_n(T,0) = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$$

となる<sup>4</sup>。Nb, Tc, V を除く単体金属の超伝導体は第 I 種超伝導体である<sup>9</sup>。

これに対し Abrikosov が最初に提唱した第 II 種超伝導体<sup>10</sup>では、低磁場では第 I 種超伝導体と同様に Meissner 効果を示すが、Fig. 1-2 に示すように下部臨界磁場  $H_{c1}$  から磁場が超伝導体内に侵入する。超伝導と常伝導が共存するこの状態を混合状態と呼ぶ。 $H_{c1}$  よりも磁場を大きくしていくと、超伝導体内に侵入する磁場が増えていき、上部臨界磁場  $H_{c2}$  で常伝導に転移する<sup>11</sup>。多くの合金、あるいは高温超伝導体は第 II 種超伝導体である<sup>2</sup>。

超伝導体の表面エネルギーについて、第 I 種超伝導体との比較を Fig. 1-3 に示す。 $\xi$  が  $\lambda$  と比較して大きな第 I 種超伝導体では表面エネルギーが正になるため、内部への磁場の侵入を許さない。一方で  $\lambda$  が  $\xi$  と比較して大きな第 II 種超伝導体では表面エネルギーが負になる領域があり、磁場を排除するよりも侵入を許す方がエネルギー的に安定となる。

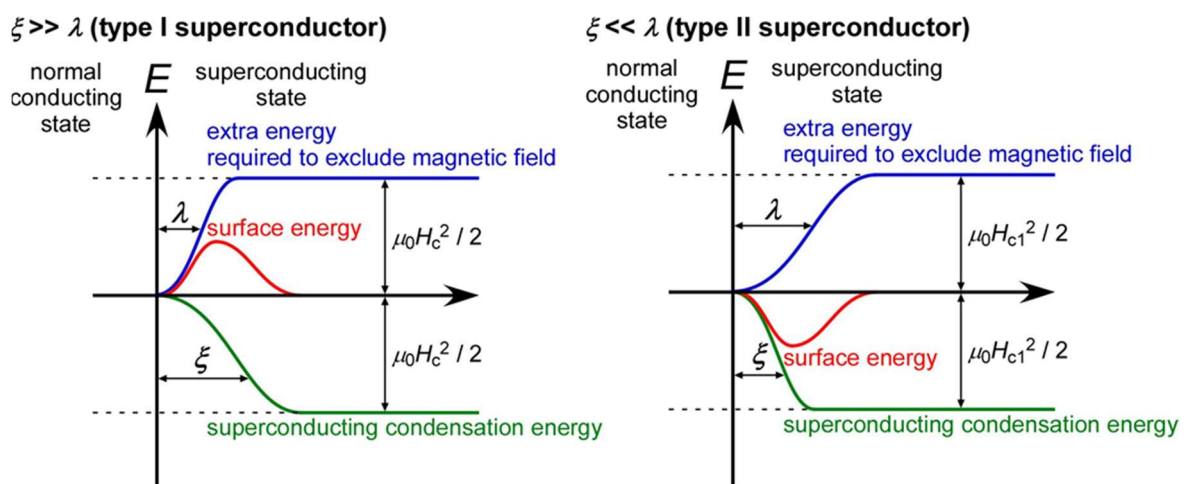


Fig. 1-3 Change in surface energy between type I superconductor (left) and type II superconductor (right) when external fields are  $H_c$  and  $H_{c1}$ , respectively.

### 1.2.2. 磁束の量子化

第 II 種超伝導体に侵入した磁束の周りには磁束に相当する超伝導電流が流れる。磁束の周りを一周したときの超伝導の位相の変化はその磁束に比例するが、超伝導電流は減衰しないため、その位相の変化は  $2\pi$  の整数倍である必要がある。つまり超伝導内部の磁束量はとびとびの値しかとれないことになる。これを磁束の量子化と呼ぶ<sup>2</sup>。その最小単位である磁束量子の大きさ  $\phi_0$  は

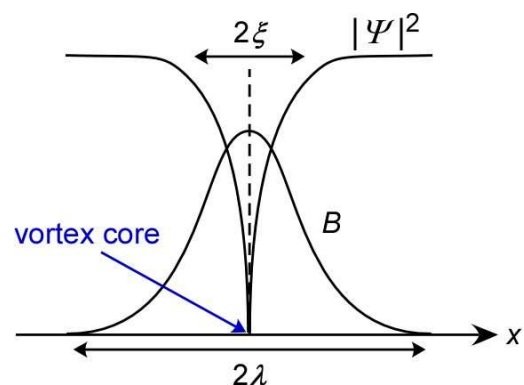


Fig. 1-4 Magnetic flux quantum in type II superconductor.

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.068 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$

で与えられる。磁束量子の構造を Fig. 1-4 に示す。磁束量子が侵入した部分を磁束線や渦糸と呼ぶ。また、磁束線の中心で常伝導状態である部分を磁束コアと呼ぶ<sup>2</sup>。

磁束線は電磁気的な相互作用によって 2 次元の三角格子 (Abrikosov 格子<sup>10</sup>) を組む。その格子間隔  $a_f$  は、磁束密度が  $B$  のとき 1 辺  $a_f$  の正三角形内の正味の磁束量が  $\phi_0 / 2$  となることから

$$a_f = \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{\phi_0}{B} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$$

と計算できる。磁束線の分布は Bitter 修飾法<sup>12</sup>、走査型トンネル顕微鏡法<sup>13</sup>、走査型 SQUID 顕微鏡法<sup>14</sup>、走査型 Hall プロブ顕微鏡法<sup>15</sup>、磁気力顕微鏡法<sup>16</sup>、透過型電子顕微鏡を用いた電子線ホログラフィー<sup>17</sup>や Lorentz 顕微鏡法<sup>18</sup>、磁気光学イメージング法<sup>19,20</sup>などで直接観察できる。

### 1.2.3. 磁束ピンニング機構

混合状態の第 II 種超伝導体に電流を流すと、Fig. 1-5(a) に示すように磁束線は Lorentz 力 (単位体積当たり  $F_L = JB$ ) により運動を始める。その結果、低い電流密度でも電流方向に起電力が生じ電気抵抗 (磁束流抵抗) が発生するため、超伝導体の最大の魅力である電気抵抗ゼロを利用することができない。一方、常伝導析出物、欠陥、粒界などを含む第 II 種超伝導体の場合、磁束線はそのような常伝導・弱超伝導領域に侵入する方が、超伝導の領域に貫通して超伝導状態を破壊するよりもエネルギー的に有利である。そのため Fig. 1-5(b) に示すように、磁束は Lorentz 力と逆向きのピンニング力により固定される<sup>2</sup>。このような領域を磁束ピンニングセンターと呼ぶ。超伝導材料の開発では、磁束ピンニングセンターの導入が重要となる。

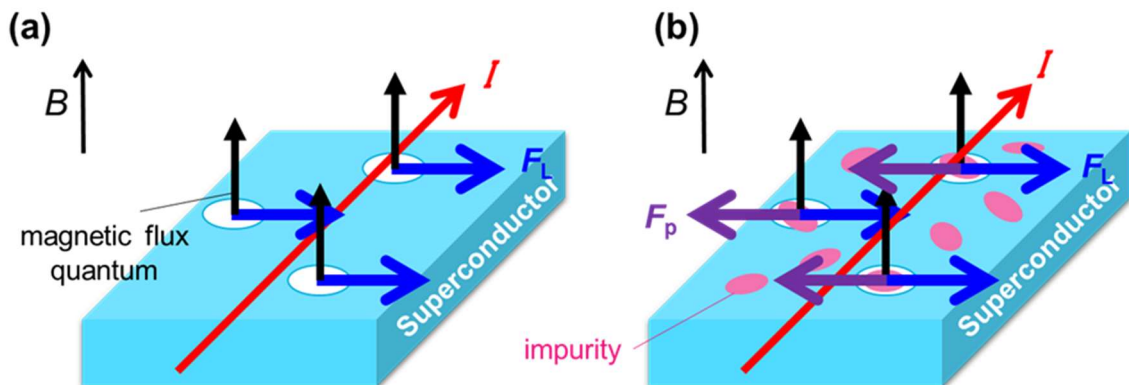


Fig. 1-5 Schematic illustration of flux in type II superconductor with current flow; moved by Lorentz force (a) and pinned by impurities (b).

常伝導析出物を例にピンニング機構を詳述する<sup>21,22</sup>。まず、磁束線と同程度のサイズで磁束線よりも大きい常伝導析出物におけるピンニングを考える。Fig. 1-6(b)に示

すように常伝導析出物のサイズを  $d$  とおくと、磁束線がピンニングされることで得をするエネルギー(ピンニングエネルギー)は、単位体積当たりの超伝導凝縮エネルギー(1.2.1 項参照)と相互作用した領域の体積  $\pi\xi^2 d$  をかけて

$$U_p = (\mu_0 H_c^2 / 2) \pi \xi^2 d$$

と計算できる。この磁束線を常伝導粒子から外すためには  $\xi$  の距離

だけ磁束を動かす必要がある。ピンニング力  $f_p$  はその力と同じ値であり、

$$f_p = U_p / \xi = (\mu_0 H_c^2 / 2) \pi \xi d$$

と表される<sup>22</sup>。この  $f_p$  は要素的ピンニング力と呼ばれる。

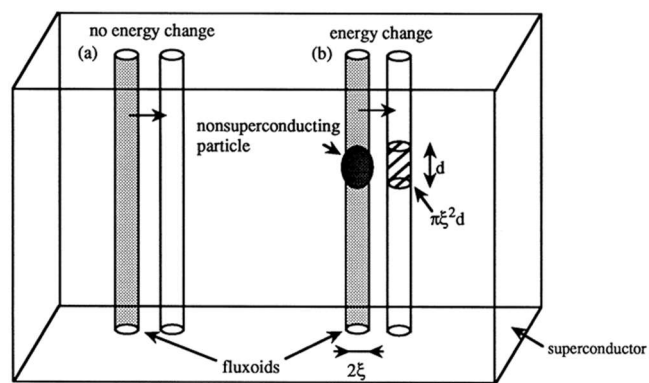


Fig. 1-6 Schematic illustration of flux pinning by a non-superconducting particle.<sup>22</sup>

実際の超伝導体は多くのピンニングセンターを含む。単位体積当たりのピンニングセンターの数を  $N$  とおき、全てのピンニングセンターがピンニングに寄与すると仮定すると、単位体積当たりのピンニング力(体積ピンニング力)  $F_p$  は、

$$F_p = (B/\phi_0) f_p = (B/\phi_0) (\mu_0 H_c^2 / 2) \pi \xi d \quad (B/\phi_0 < N)$$

$$F_p = N f_p = N (\mu_0 H_c^2 / 2) \pi \xi d \quad (B/\phi_0 > N)$$

となる<sup>11</sup>。  $B/\phi_0$  は単位体積当たりの磁束線の本数である。ただし実際には多数の磁束線とピンニングセンターの相互作用の多体問題となるため、単純な加算からは計算することはできない。

ここまで、磁束線と同程度のサイズで磁束線よりも大きい常伝導析出物におけるピンニングを考えてきたが、ここからはピンニングセンターのサイズのピンニングへの影響を考える。

欠陥の半径  $r$  が磁束線よりも小さい場合 ( $r \ll \xi$ )、磁束線と欠陥が相互作用する体積は  $(4/3)\pi r^3$  となるので、ピンニングエネルギーは

$$U_p = (\mu_0 H_c^2 / 2) (4/3)\pi r^3$$

となる。そのため要素的ピンニング力は以下の式で表される。

$$f_p = dU_p / d\xi = (\mu_0 H_c^2 / 2) 4\pi r^2$$

つまり微細な欠陥は  $r$  が小さくなるにつれピンニングに寄与しなくなる<sup>11</sup>。

次に欠陥の大きさが磁束線よりもはるかに大きい場合 ( $d \gg \xi$ ) を想定する。磁束のエネルギーは、磁束線が常伝導領域から超伝導領域に移動する界面においてのみ変化する。界面でピンニングされる磁束線の本数は、磁束線格子間隔を  $a_f$  とすると  $d/a_f$  となる。単位体積当たりのピンニングセンターの数を  $N$  とおくと体積ピンニング力  $F_p$  は、

$$F_p = N (d/a_f) (\mu_0 H_c^2 / 2) \pi \xi d$$

で与えられる。ピンニングセンターの体積分率  $V_f$  を用いると、  $N = V_f / d^3$  より、

$$F_p = (\mu_0 H_c^2 / 2) (V_f / d a_f) \pi \xi d$$

となるため、  $V_f$  が一定であれば  $F_p$  は  $d$  に反比例する<sup>11</sup>。

以上より、半径が $\xi$ 程度で磁束線方向に長く伸びた欠陥がピンニングセンターとして有効であることが分かる<sup>11</sup>。

電流密度の増大に伴い、単位体積当たりの Lorentz 力  $F_L (=JB)$  も増大するが、その値が  $F_p$  と一致した際に  $J$  は最大値、すなわち臨界電流密度  $J_c$  となる。そのため  $F_p = J_c B$  の関係がある。

#### 1.2.4. 不可逆磁場

第 II 種超伝導体の磁気相図を Fig. 1-7 に示す。混合状態では  $F_p > F_L$  の場合のみ磁束がピンニングされ  $J_c$  を流すことができる。そのため磁場は  $H_{c2}$  以下でも  $J_c = 0$  の領域が存在する。 $J_c$  が限界となる磁場を不可逆磁場  $H_{irr}$  と呼ぶ。 $H_{irr}$  は超伝導材料開発において重要な値となる<sup>11</sup>。

しかし高温超伝導体では熱揺らぎの影響などで、磁束線は多様な状態をとり、磁気相図は Fig. 1-7 のものよりも複雑になる。RE123 については 1.3.4 項で述べる。

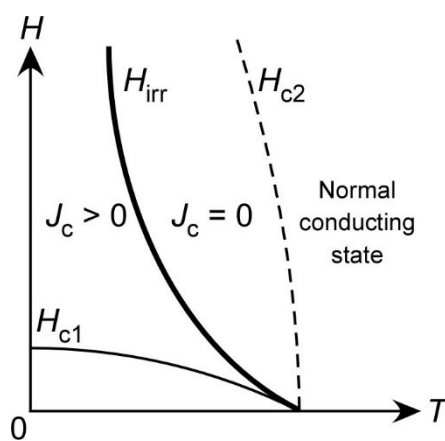


Fig. 1-7 Vortex-matter phase diagram in type II superconductor.

### 1.3. RE123 系銅酸化物超伝導体

#### 1.3.1. RE123 の結晶構造と酸素不定比性

銅酸化物高温超伝導体のひとつである  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (RE123; RE = 3 価希土類元素) は、液体窒素温度 77 K を超す初めての超伝導体として 1987 年に Wu らによって発見された<sup>23</sup>。その結晶構造 (酸素欠損量  $\delta = 0$ ) を Fig. 1-8 に示す。他の銅酸化物高温超伝導体と同様、超伝導を担う  $CuO_2$  面と電荷供給層であるブロック層が交互に積層した三重欠損型ペロブスカイト構造をとる。当初合成された Y123 以外にも、RE が La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の場合に RE123 の構造をとり、そのうち Pr 以外が 90 K 級の高い  $T_c$  の超伝導を示すことが確認された<sup>24,25,26,27</sup>。

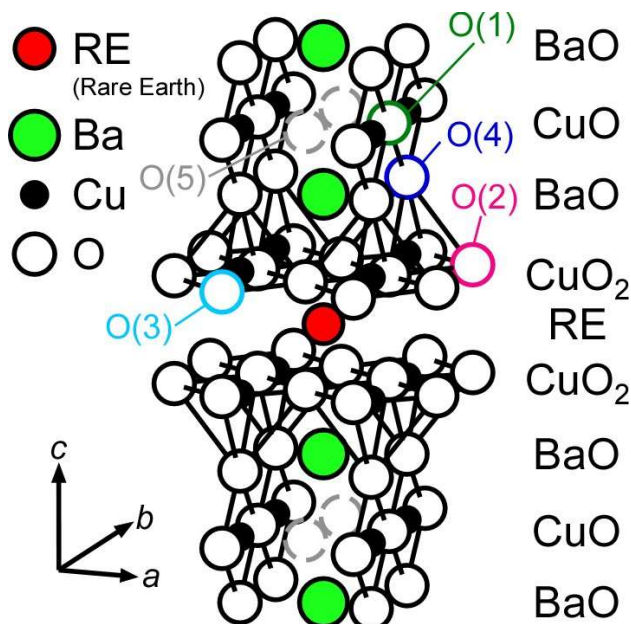


Fig. 1-8 Crystal structure of  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0$ ).

RE123 は他の銅酸化物高温超伝導体と同様、コヒーレンス長 $\xi$ が短く、 $ab$  方向で 2 nm 程度である<sup>28</sup>。一方で異方性パラメータ $\gamma$ は、100 K においてキャリア濃度によって  $10^2 - 3 \times 10^3$  の範囲で変化し、その値は銅酸化物高温超伝導体の中では小さい。最適キャリアドープ状態の Y123,  $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  単結晶の異方性パラメータと  $\text{CuO}_2$  面間距離  $d$  の関係を Fig. 1-9 に示す<sup>29</sup>。ここでの  $\gamma^2$  は  $T_c + 10$  K における  $ab$  面方向と  $c$  軸方向の抵抗率の比  $\rho_c / \rho_{ab}$  を採用した。 $d$  の増加に伴い  $\gamma^2$  が増大する中で Y123 のみ傾向から外れている。しかし  $d$  に  $\text{CuO}_2$  面と  $\text{Cu-O}$  鎖との距離を用いると、図中の黒丸で示したように傾向に合った  $\gamma^2$  を示す。すなわち RE123 においては  $\text{Cu-O}$  鎖にも導電キャリアが存在することが分かる。

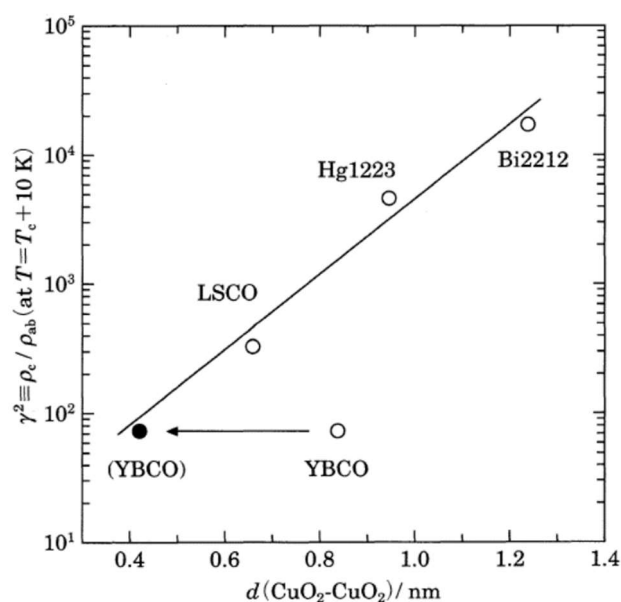


Fig. 1-9  $\gamma^2$  for YBCO, LSCO, Hg1223 and Bi2212 single crystals in optimal-doped state as a function of distance between  $\text{CuO}_2$  planes.<sup>29</sup>

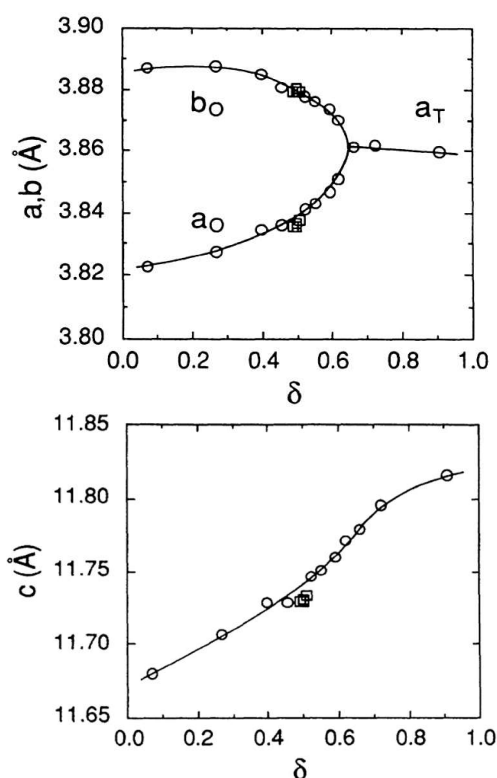


Fig. 1-10 Dependences of lattice parameters  $a$ ,  $b$  (top) and  $c$  (bottom) on oxygen deficiency  $\delta$  in Y123 phase.<sup>30</sup>

RE123 は  $\text{Cu-O}$  鎖において酸素欠損量  $\delta$  が 0 - 1 の範囲で変化する酸素不定比性を示し、酸素量の増加に伴い結晶構造は正方晶 ( $P4/mmm$ ) から直方晶 ( $Pmmm$ ) に近づく。Fig. 1-10 に Y123 における酸素欠損量  $\delta$  と  $a$ ,  $b$ ,  $c$  軸長の関係を示す<sup>30</sup>。酸素量の増加 ( $\delta$  の低下) に伴い、酸素が  $\text{Cu-O}$  鎖の  $\text{O}(1)$  サイトを占有するため  $b > a$  の直方晶に構造相転移を起こす。また  $c$  軸長は酸素量の増加に伴い短縮する。これは  $b$  軸方向に規則配列されて導入されていた酸素が抜けて、結合力が低下したことに起因すると考えられている<sup>31</sup>。

RE123 においては酸素量の変化によって超伝導特性も大きく変化する。Fig. 1-11 に Y123 の酸素欠損量  $\delta$  と  $T_c$  の関係を示す<sup>30</sup>。酸素が十分に導入された状態では 90 K 以上の高  $T_c$  を示すが、 $\delta$  の増加に伴い  $T_c$  は低下し、Fig. 1-10 と対応させると分かるように直方晶から正方晶への構造相転移の過程で超伝導が消失する。なお、 $\delta$  の増加過程で  $T_c$  の変化が少ないプラトーな領域も存在することが知られている。このような  $T_c$  の変化は、Cu-O 鎖の O が抜けることで 2 次元の CuO<sub>2</sub> 面に供給されるキャリアが減少することに起因すると考えられる。

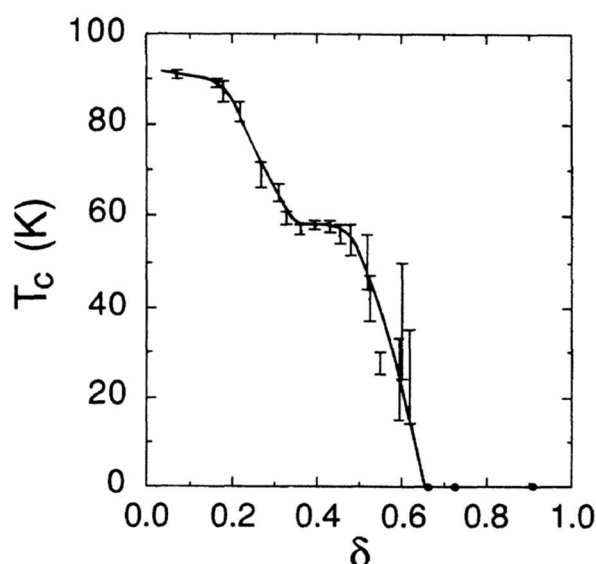


Fig. 1-11 Dependence of  $T_c$  on oxygen deficiency  $\delta$  for Y123.<sup>30</sup>

### 1.3.2. RE 種による物性の変化

RE123 の格子定数や諸特性は RE 種によって異なる。Fig. 1-12 に  $T_c$ 、格子定数、包晶温度  $T_p$  (RE211 相と液相から RE123 相への包晶反応が起こる温度) の RE イオン半径依存性を示す<sup>22,32,33,27,34</sup>。概して RE123 の  $T_c$  と  $T_p$  は RE のイオン半径が大きいほど高くなり、例えば Nd123 の  $T_c$  は 96 K に達する。RE のイオン半径の増大による  $T_c$  の向上は CuO<sub>2</sub> 面の平坦性が増すことに由来する。一方 La123 がその傾向と外れているが、これは La の Ba サイトへの部分固溶によるものであると考えられる(4.1.1 項参照)。固溶を抑制した La123 を作製できればより高い  $T_c$  が期待できる。Table 1-1 には RE のイオン半径と RE123 相の  $T_p$  をまとめた<sup>35</sup>。Fig. 1-13 に RE123 の直方晶-正方晶の構造相転移が起こる温度と RE のイオン半径の関係を示す<sup>36</sup>。この転移温度は RE のイオン半径の増大に伴い低下した。これは格子定数が小さいと酸素が導入されにくくなるためである。またこの図にはさまざまな  $T_c$  を達成するための温度も記されている。Fig. 1-14 には RE123 の  $T_c$  と純酸素雰囲気下でのアニール処理の温度との関係を示す<sup>36</sup>。RE のイオン半径が大きいほど酸素が導入しにくくなるため、高  $T_c$  の達成にはより低温でのアニールが必要となる。なお、低温でのアニールでは酸素の拡散速度も低下するため、アニールに要する時間は長くなる。

また RE のイオン半径が大きくなるほど RE が Ba に部分置換した固溶体を形成しやすくなる。この詳細は 4.1.1 項で述べる。

Table 1-1 RE ionic radius (IR) and  $T_p$  of RE123.<sup>35</sup>

RE	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
IR / Å	1.16	1.109	1.079	1.066	1.053	1.027	1.019	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977
$T_p$ / °C	1090	1090	1060	1050	1030	1010	1000	990	980	960	900	880



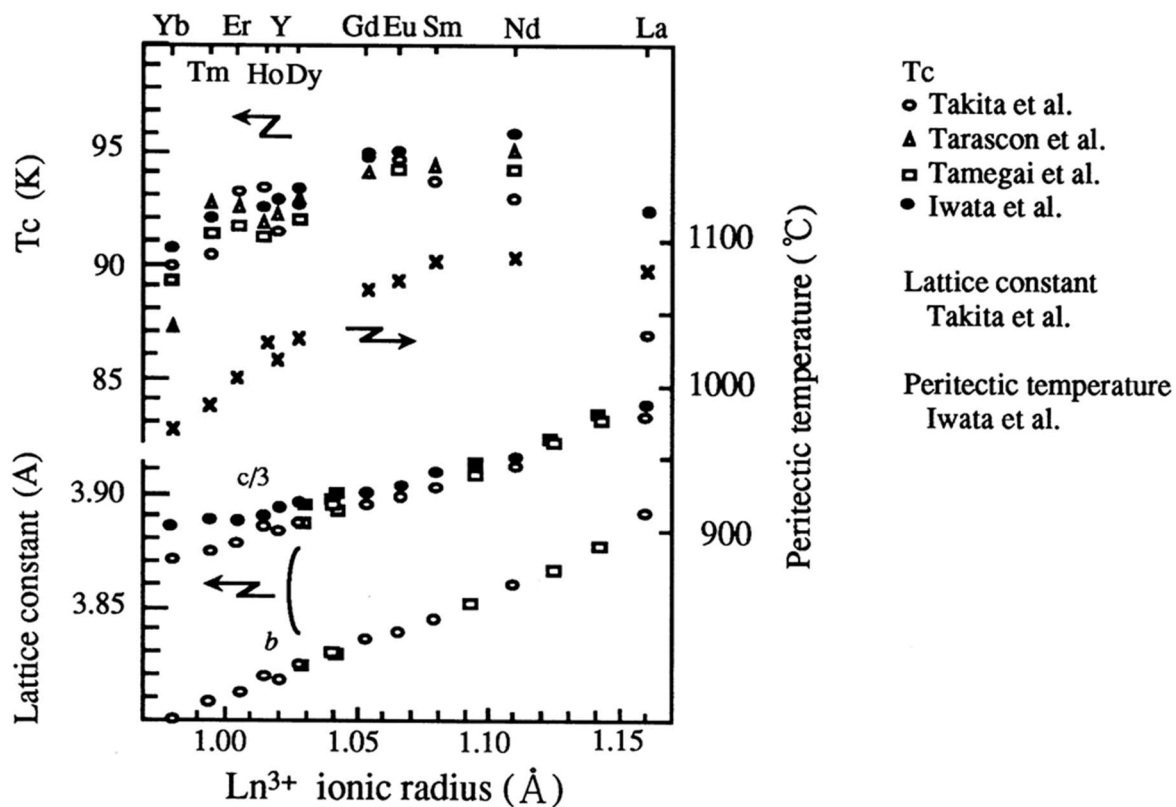


Fig. 1-12 Dependences of  $T_c$ , lattice constants and peritectic temperature in RE123 on RE ionic radius (C. N. =8).<sup>22</sup> Data are quoted from Takita *et al.*<sup>32</sup>, Tarascon *et al.*<sup>33</sup>, Tamegai *et al.*<sup>27</sup> and Iwata *et al.*<sup>34</sup>

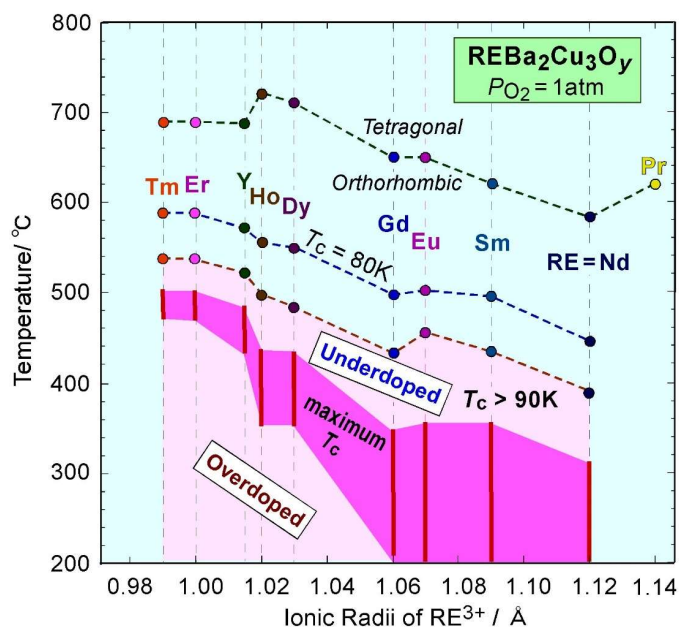


Fig. 1-13 Temperatures for orthorhombic-tetragonal phase transition and realizing various  $T_c$  for RE123 in  $P_{O_2} = 1$  atm as a function of RE ionic radius.<sup>36</sup>

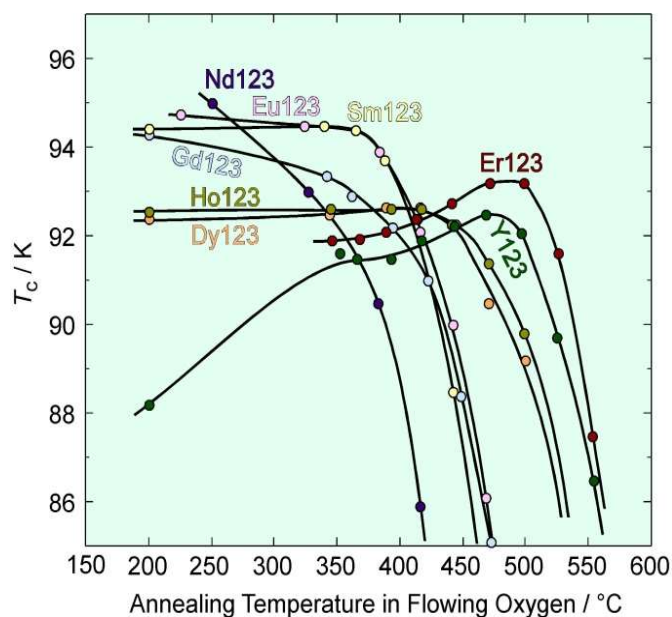


Fig. 1-14 Relationship between  $T_c$  of RE123 and temperature for annealing in flowing oxygen.<sup>36</sup>

### 1.3.3. 元素置換

#### ① RE サイト

RE123 の RE サイトを置換できる元素は、他の RE (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 以外に、Ca や Sc が報告されている<sup>37,38</sup>。RE123 は  $RE^{3+}$  サイトに  $Ca^{2+}$  が置換することで  $CuO_2$  面へのキャリア供給が増加<sup>39</sup>し、 $T_c$  が低下する<sup>40</sup>。一方でキャリアの増加により RE123 の粒界特性を改善する効果もある。24°までの[001]-tilt 粒界を有するバイクリスタルの YBCO 薄膜においては Ca ドープにより粒間  $J_c$  が向上したことが報告された<sup>41</sup>。また当研究室の栗山<sup>42</sup>および南方<sup>43</sup>は YBCO 熔融凝固バルクにおいて、サブグレイン構造を有する *a*-growth 領域での  $J_c$  や、マルチシード法による作製で形成された粒界部での粒間  $J_c$  を Ca ドープにより向上できることを明らかにした。

#### ② Ba サイト

RE123 の Ba サイトに置換できる元素は、RE、特に軽希土類元素の他に、Ba と等原子価である Sr が挙げられる<sup>44</sup>。Fig. 1-15 に示すように、Sr 添加量増加に伴い  $T_c$  は単調に低下する<sup>44</sup>。

#### ③ Cu サイト

RE123 の Cu-O 鎖の Cu(1) サイトに置換できる元素は、Al, Fe, Co, Ni, Ga, Ag などが挙げられる<sup>45,46,47,48,49</sup>。一方、RE123 の  $CuO_2$  面の Cu(2)

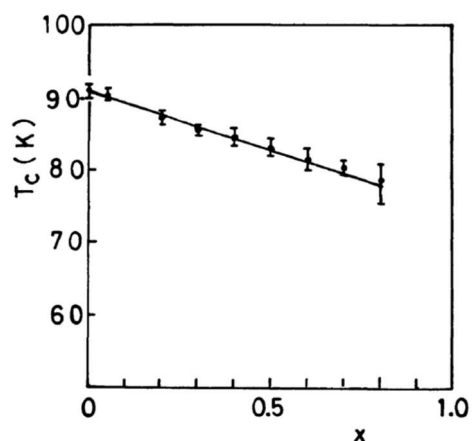


Fig. 1-15  $T_c$  for  $YBa_{2(1-x)}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ .<sup>44</sup>

サイトに置換できる元素は、Li, Fe, Ni, Zn が挙げられる<sup>45, 46, 50, 51, 52, 53</sup>。3 価のイオンが主に Cu(1)サイトを置換する。Fig. 1-16 に Fe, Co, Al, Zn, Ni の添加量による YBCO の  $a, b$  軸長の変化を示す<sup>46</sup>。Cu(1)サイトを置換する元素の添加では、添加量の増加により結晶構造が直方晶から正方晶へ転移した。これは Cu(1)サイトを 3 価のイオンが置換したことで、 $a$  軸方向に存在する酸素空孔 (O(5)サイト) にも酸素が導入されたためであると考えられる。Fig. 1-17 は同試料における  $T_c$  の変化である<sup>46</sup>。置換する元素が強磁性であろうと反磁性であろうと、添加量が過剰になると  $T_c$  が低下した。中でも Cu(2)サイトへの置換は微量添加でも  $T_c$  が劇的に低下した。超伝導を担う  $\text{CuO}_2$  面における置換は微量でも超伝導特性劣化につながることを示唆された。

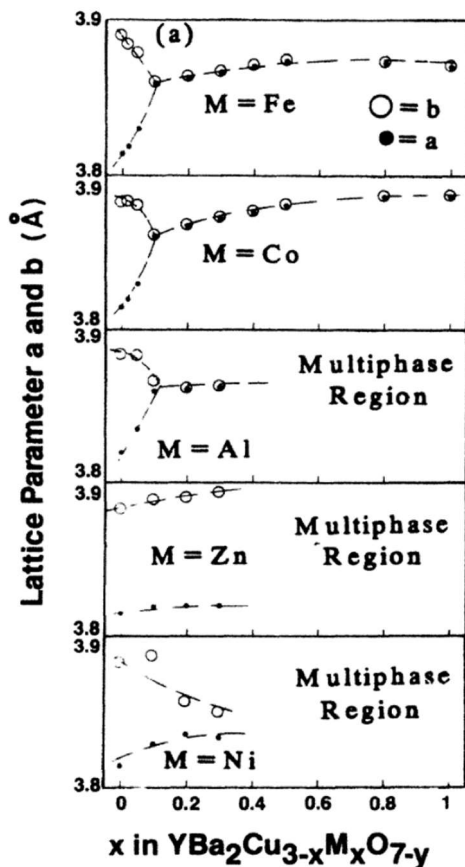


Fig. 1-16  $a$ - and  $b$ -axis lengths for YBCO as a function of doping level of Fe, Co, Al, Zn and Ni.<sup>46</sup>

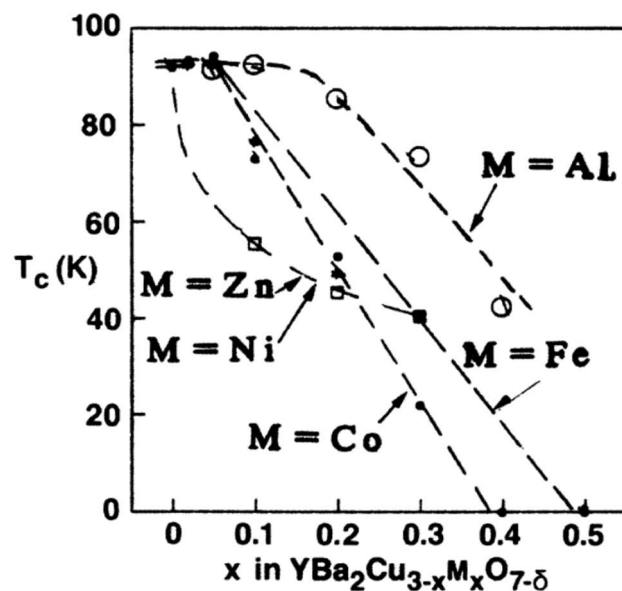


Fig. 1-17  $T_c$  for YBCO as a function of doping level of Fe, Co, Ni, Zn and Al.<sup>46</sup>

#### 1.3.4. 渦糸状態

銅酸化物高温超伝導体では、高い  $T_c$ 、2 次元的な異方性、短いコヒーレンス長  $\xi$  などのために熱揺らぎによる影響が大きく、Abrikosov 格子とは異なる渦糸状態が出現する<sup>54, 55</sup>。Fig. 1-18 に双晶フリーの YBCO 単結晶における磁気相図を示す<sup>56</sup>。 $H_{c2}$  以下の混合状態は、渦糸の熱振動の起源である熱エネルギー、渦糸を三角格子に配列させる起源である弾性エネルギー、渦糸を不規則な配列のグラス状態に凍結させる起源であるピンニングエネルギーのバランスの微妙な変化によって、Bragg グラス相、渦糸グラス相、渦糸液体相などの相に分けられる。

渦糸格子の融解温度  $T_m(H)$  は、Bragg グラス相から渦糸液体相への1次相転移線である。高温超伝導体の電気抵抗率の温度依存性における超伝導転移は、磁場をかけると超伝導揺らぎに由来して広がることが知られている(resistive broadening)<sup>57</sup>が、 $T_m(H)$ はそこで不連続な跳びが観測される温度に対応する。磁化の温度依存性における不連続な跳びからも定義できる。この磁束融解はLindemann 則に従い、 $(\langle u^2 \rangle_{\text{th+dis}})^{1/2} = c_L a_f$  の際に起こる<sup>58,59</sup>。ここで  $(\langle u^2 \rangle_{\text{th+dis}})^{1/2}$  は熱と乱れの両方に起因する渦糸の振動振幅の2乗平均、 $c_L$  は Lindemann 数 (0.1 – 0.4 程度)、 $a_f$  は渦糸間距離である。

臨界点より高磁場では1次の融解転移線は消滅し、転移は熱振動によりグラス転移温度  $T_g$  を境界とした渦糸グラス相–渦糸液体相の2次の相転移となる。 $T_g$  は渦糸グラス理論に基づいた  $\rho(T) \propto (T - T_g)^s$  ( $s$  は臨界指数) の関係から予想できる<sup>60</sup>。渦糸は温度の低下に伴い、渦糸液体相からピンニングセンターにピンニングされた渦糸グラス相に転移する。

臨界点より低磁場では、 $H_p$  において磁化曲線に第2ピークが観測される。これは磁化が増大する  $H^*$  において渦糸の状態が急激に変化するためである。渦糸は、 $H^*$  以下の領域では弱くピンニングされた Bragg グラス相、 $H^*$  以上の領域では強くピンニングされた渦糸グラス相をとる。融解相転移が1次から2次へ変化するのは、磁場の増加とともに有効的な乱れの効果が増加するためである<sup>55</sup>。

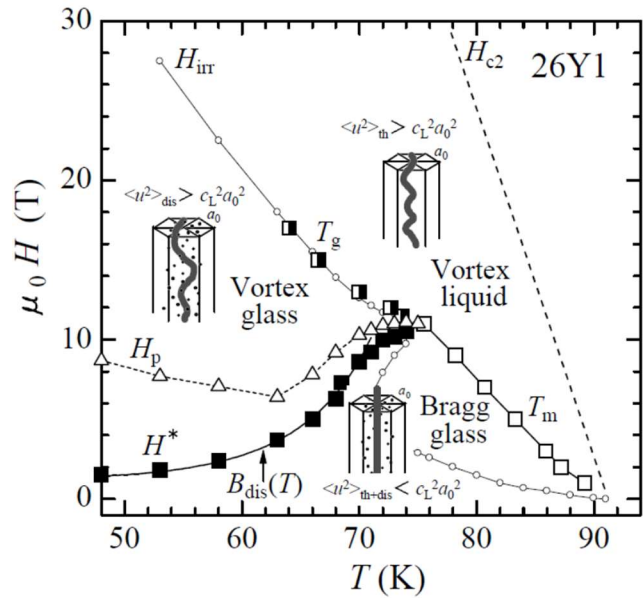


Fig. 1-18 Vortex-matter phase diagram in untwinned YBCO single crystal.<sup>56</sup>

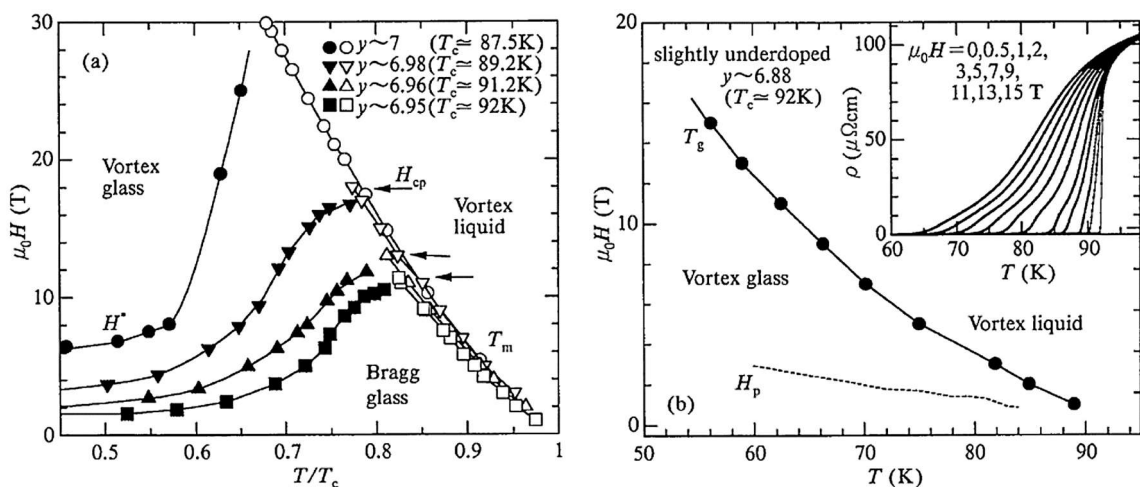


Fig. 1-19 Vortex-matter phase diagram in untwinned YBCO single crystals with different oxygen content  $y$ ; overdoped (a) and slightly underdoped (b).<sup>55</sup>

この磁気相図は欠陥量によって変化する。Fig. 1-19 に酸素量を変化させた双晶フリー-YBCO 単結晶の磁気相図を示す<sup>55</sup>。酸素欠損の減少に伴い、 $T_m(H)$ の臨界点と $H^*$ が高磁場側へ系統的にシフトした。結晶中の乱れが減少すると、Bragg グラス相が高磁場まで安定に存在できることが分かる。またアンダードープ状態では Bragg グラス相および  $H^*$ が存在しなかった。結晶中の乱れが多い系では渦糸固体相の全領域が渦糸ガラス相になると考えられる。結晶中の乱れの増加に伴う Bragg グラス相の縮小は、電子線照射により欠陥を導入した双晶フリー-YBCO 単結晶でも確認された<sup>56</sup>。このように僅かな欠陥量の違いによって磁気相図は劇的に変化する。

#### 1.4. REBCO 溶融凝固バルク

焼結法で作製した REBCO 多結晶は、RE123 の異方性と短いコヒーレンス長に起因する弱結合の問題で粒界をまたぐ  $J_c$  が本質的に低いため、超伝導材料としての応用が難しい。大電流を流すためには、少なくとも 2 軸( $c$  軸および  $a(b)$  軸)の配向制御が必要であるが、その一つの手法が Jin らにより最初に報告された溶融成長法である<sup>61</sup>。溶融成長法は改良が進み、Morita らが提案した種結晶法(包晶温度の高い RE123 の単結晶を種結晶として用いる手法)<sup>62</sup>が一般的に採用されている。Fig. 1-20 に種結晶法で育成した REBCO 溶融凝固バルクの写真を示す。REBCO 溶融凝固バルクは 2 軸配向した巨大な擬似単結晶であり、粒界の弱結合が解消されたことから液体窒素温度 77 K においても  $10^4 - 10^5 \text{ A cm}^{-2}$  の  $J_c$  を示す。



Fig. 1-20 Photo image of REBCO melt-textured bulk.

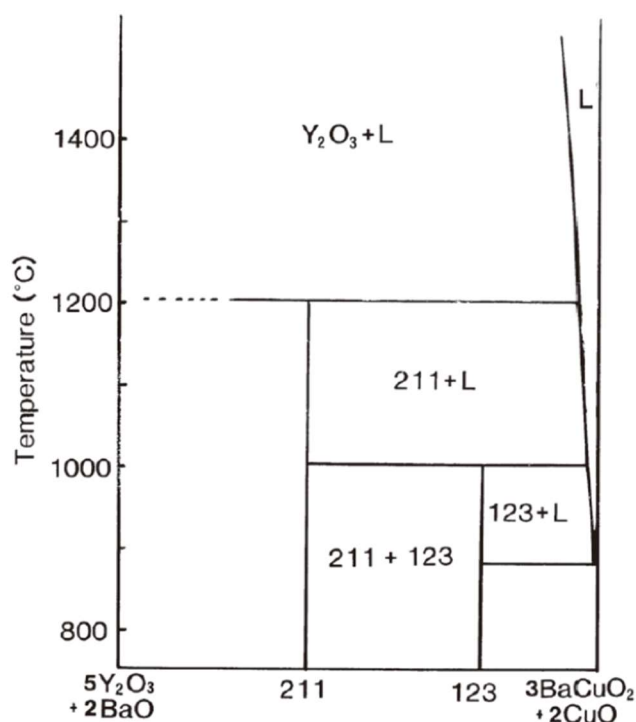


Fig. 1-21 Pseudo-binary phase diagram of YBCO.<sup>63</sup>

### 1.4.1. 作製手法

Fig. 1-21 に YBCO 系の擬二元系状態図を示す<sup>63</sup>。RE123 は 1000°C 付近の高温で、固相である RE211 相と液相に分解する。その部分熔融状態から包晶温度  $T_p$  以下に徐冷し種結晶から結晶成長を進行させることで REBCO 熔融凝固バルクが得られる。

種結晶を用いた REBCO バルクの実用的な作製手法としては TSMG 法と TSIG 法の 2 種類が挙げられる。Fig. 1-22 に 2 種類の作製法におけるペレットの変化の模式図を示す。種付け手法には hot-seeding 法と cold-seeding 法がある。hot-seeding 法は部分熔融状態のペレットに種結晶を置く手法であり、熱による種結晶の劣化を抑制できるが、特別な装置や技術が必要となる。cold-seeding 法は前駆体ペレットに種結晶をあらかじめ配置した上で熔融成長させる手法であり、簡便であるため実験室レベルでは一般的に用いられる手法である。

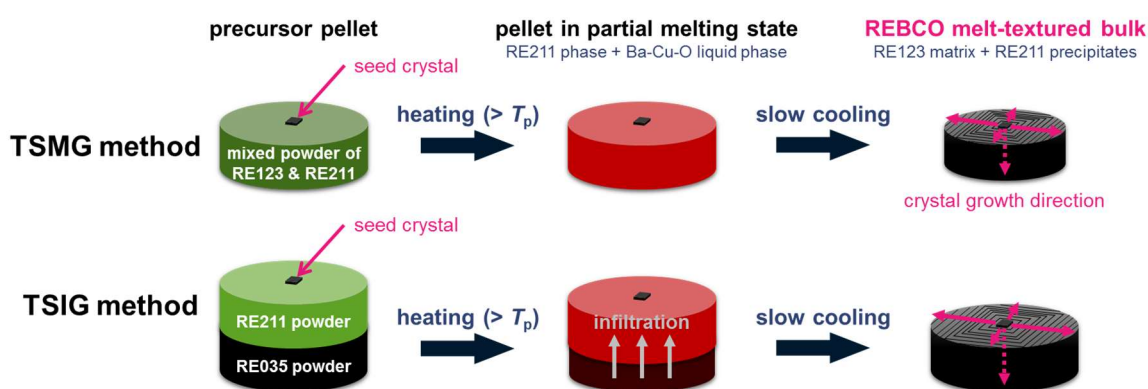


Fig. 1-22 Schematic illustration of TSMG and TSIG methods.

#### ① TSMG (Top-Seeded Melt-Growth)法

TSMG 法は Morita らにより最初に提案された種結晶法<sup>62</sup>であり、現在に至るまで REBCO バルクの殆どの研究で用いられてきた一般的な手法である。TSMG 法では、RE123、RE211、各種添加物の粉末を混合した成型体を部分熔融し、徐冷により種結晶から結晶成長を進行させる。液相の流出や前駆体ペレット内に残存した気体の放出などにより、最終的なバルクのサイズは前駆体ペレットよりも小さくなる。また、微細組織や超伝導特性の位置依存性が大きい点や、TSIG 法と比較すると最終組織における RE211 粒子が粗大である点が課題として挙げられる。

RE123 粉末と RE211 粉末を混合し作製する従来の手法とは異なり、 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、BaO、CuO の原料粉末から RE123 と RE211 の混合粉末を直接作製しバルクを育成する手法を当研究室の山木らは開発した<sup>64</sup>。この手法では微細な RE211 粉末を含んだ原料粉末が得られるため、結果として最終組織における RE211 粒子が微細なものとなるという利点がある。

#### ② TSIG (Top-Seeded Infiltration-Growth)法

IG 法や種結晶を用いた TSIG 法では、部分熔融状態での固相にあたる RE123 相と液相にあたる  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  相のそれぞれの粉末から成型した前駆体を積層し、加熱によ

り液相を RE211 相のペレットに浸透させて REBCO バルクを育成する<sup>65,66,67</sup>。 $T_p$  以下の温度での結晶成長も可能とすることも報告されている<sup>68</sup>。TSIG 法では溶融成長前後でペレットの収縮がほとんど起こらない。また、ボイドの少ない高密度のバルクを得ることができ、組織の位置依存性が小さく、母相に分散した RE211 粒子が TSMG 法で得た試料より微細であることも利点である<sup>69</sup>。一方で、研究例が多くなく、TSMG 法で育成したバルクと比較すると現状では  $J_c$  や捕捉磁場が低い。

近年ではバッファペレットを用いた TSIG 法も開発された<sup>70</sup>。また Yang らは RE211 粉末によるペレットの代わりに  $RE_2O_3$  と  $BaCuO_2$  の混合粉末のペレットを、 $Ba_3Cu_5O_8$  粉末によるペレットではなく、 $BaCuO_2$  と  $CuO$  の混合粉末のペレットを用いた簡便で低コストの TSIG 法を確立した<sup>71,72</sup>。

#### 1.4.2. REBCO バルクにおける結晶成長領域

REBCO 溶融凝固バルクにおける種結晶からの結晶成長領域は、動径方向の  $a$ -growth 領域と種結晶直下方向の  $c$ -growth 領域に大別できる。種結晶のサイズを変えることにより、Fig. 1-23 に示すように両領域の構成比を制御できると想定できる<sup>73</sup>。温度勾配に対する結晶成長界面の方位関係が異なることに起因するこの 2 つの領域の  $J_c$  特性や微細組織の違いについて、当研究室の中島らは以下のように報告した。

Fig. 1-24 に HoBCO バルクの 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す<sup>74</sup>。 $L_a, L_c$  はそれぞれ  $a$ -、 $c$ -growth 領域から切り出した試料片の種結晶からの距離である。 $c$ -growth 領域では底面に近い部分を除いて顕著に現れる  $J_c$  の第 2 ピークが、 $a$ -growth 領域では観られないことが分かる。

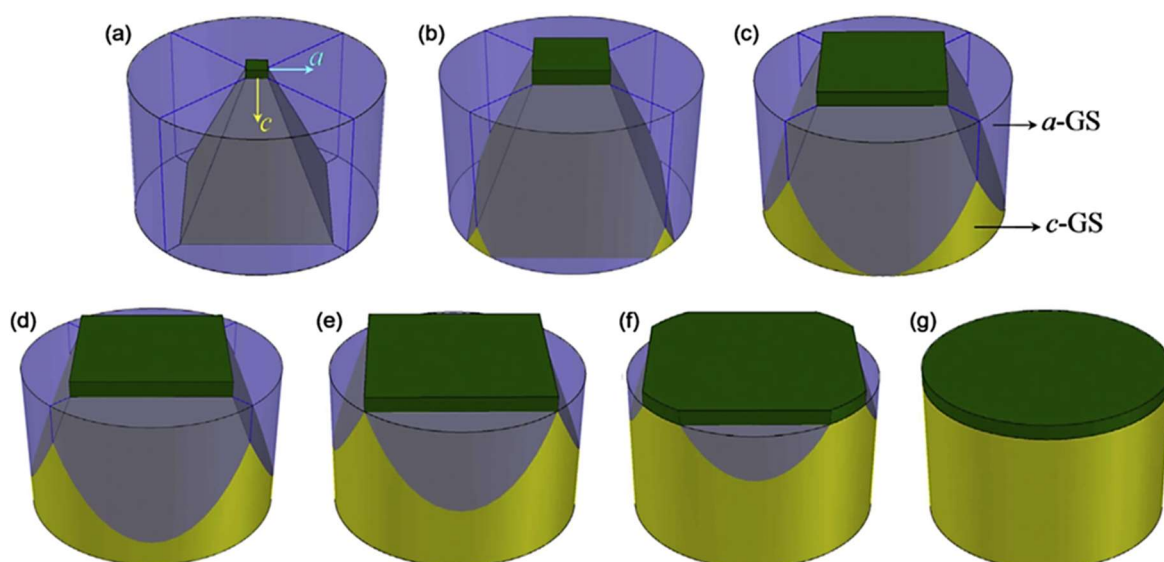


Fig. 1-23 Schematic illustration of the change in YBCO crystallization structure according to the seed size.<sup>73</sup>

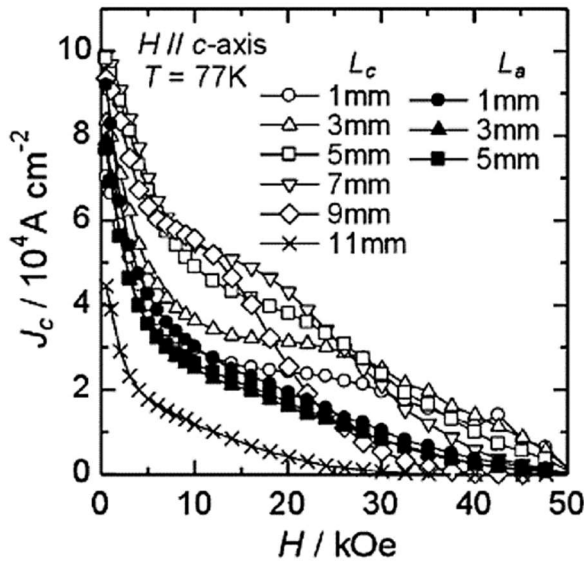


Fig. 1-24 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K for specimens cut from various positions of HoBCO melt-textured bulk.<sup>74</sup>

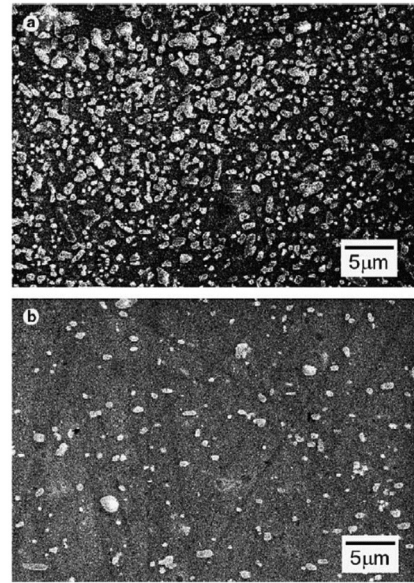


Fig. 1-25 Secondary electron images for polished surfaces of *a*- (a) and *c*-growth regions (b).<sup>74</sup>

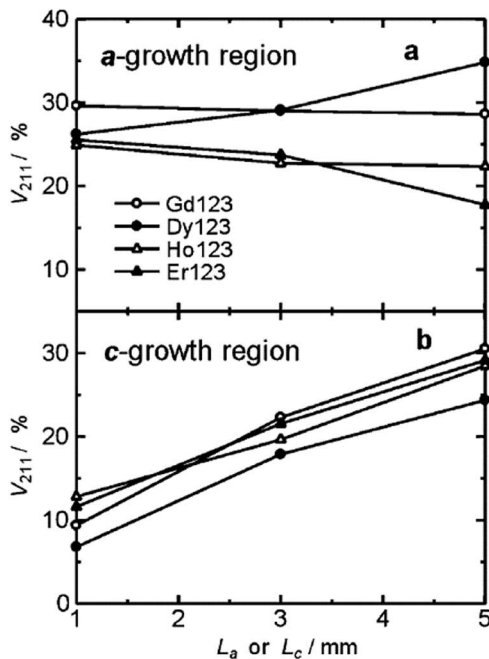


Fig. 1-26 Volume fraction of RE211 particles in *a*- (a) and *c*-growth regions (b).<sup>74</sup>

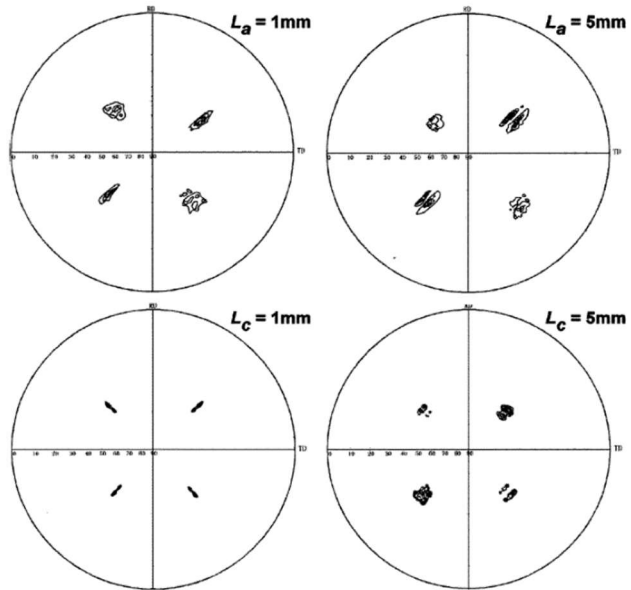


Fig. 1-27 Macro-area X-ray (103) pole figures for *ab*-surfaces of specimens cut from various positions of HoBCO melt-textured bulk.<sup>75</sup>

Fig. 1-25 は HoBCO バルクの *a*-growth 領域および *c*-growth 領域の研磨面の二次電子像である<sup>74</sup>。白い領域はピンニングセンターとして機能する Ho211 粒子(後述)であるが、*a*-growth 領域の方が *c*-growth 領域よりもその体積分率が大きかった。REBCO バルク (RE = Gd, Dy, Ho, Er) の *a*-growth 領域および *c*-growth 領域における種結晶からの距離と RE211 粒子の体積分率の関係を Fig. 1-26 に示す<sup>74</sup>。*a*-growth 領域では位置によらず比較的大きい体積分率を示す一方で、*c*-growth 領域では種結晶近傍においては



低い体積分率が、種結晶から離れるにつれ増加する傾向があることが分かる。*c*-growth 領域では RE123 相の結晶成長が進行するにつれ RE211 粒子の成長が進行し、RE123 相に捕捉される臨界粒径まで達することが示唆された。

Fig. 1-27 に HoBCO バルクの  $L_a, L_c = 1, 5 \text{ mm}$  における *ab* 研磨面の(103)極点図を示す<sup>75</sup>。直方晶の RE123 には双晶が形成されているため、4 回対称のスポットが現れる。*a*-growth 領域における極点が *c*-growth 領域におけるものよりも広がっていたことから、*c*-growth 領域の方が結晶性が良好であり、*a*-growth 領域では *a* 軸配向したサブグレインが多く存在することが示唆された。

以上より、*a*-, *c*-growth 領域では  $J_c$  特性や微細組織が大きく異なるため、その違いを考慮した上でバルクを設計する必要がある。

*a*-growth 領域ではサブグレイン構造や RE/Ba 固溶の増加のためか、種結晶から離れた領域ほど超伝導特性が劣化する場合が多い<sup>76</sup>。当研究室の赤坂らは、REBCO バルクの *a*-growth 領域における  $T_c$  や  $J_c$  の位置依存性を、還元雰囲気下のポストアニールを導入することで低減させることに成功した(Fig. 1-28)<sup>77,78</sup>。また  $J_c$  の値の向上により、捕捉磁場特性も改善した。これは還元雰囲気下のポストアニールにより RE/Ba 固溶が抑制されたためであると考えられる。

また筆者は、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  の微量添加が YBCO 溶融凝固バルクの *a*-growth 領域における  $J_c$  の位置依存性の低減に有効であることを明らかにした<sup>79</sup>。(  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  は、塩素ドープをしたフッ素フリー有機金属熱分解法による YBCO 薄膜においてエピタキシャル成長をし、Y123 の結晶性を改善させることが当研究室の元木らから報告されている<sup>80</sup>。) この研究では初期の Y123 に対して 0, 0.5, 1, 5 mol% の  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  を添加した YBCO バルク(それぞれ#0, #0.5, #1, #5)を作製し、その特性や組織を評価した。*a*-growth 領域の種結晶からの距離  $L/\text{mm}$  の関数として、試料片の 77 K における  $J_c$  を Fig. 1-29 に示す。 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  を添加しなかったバルク#0 では  $L$  の増加に伴い  $J_c$  が低下したが、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  を添加したバルクではその位置依存性が低減し、全体的に  $J_c$  が向上した。Fig. 1-30 には#0 と#0.5 の *ac* 研磨面の透過電子顕微鏡像を示す。 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  無添加試料で観察された *ab* 面に沿った積層欠陥が、0.5 mol%  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  添加試料では観られなかった。Y123 の結晶性が  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  添加により改善したことが示唆される。また#0.5 では、 $\sim 10 \text{ nm}$  の微細な格子欠陥が母相に分散した様子も観察された。この欠陥が有効なピンニングセンターとして機能した可能性も考えられる。

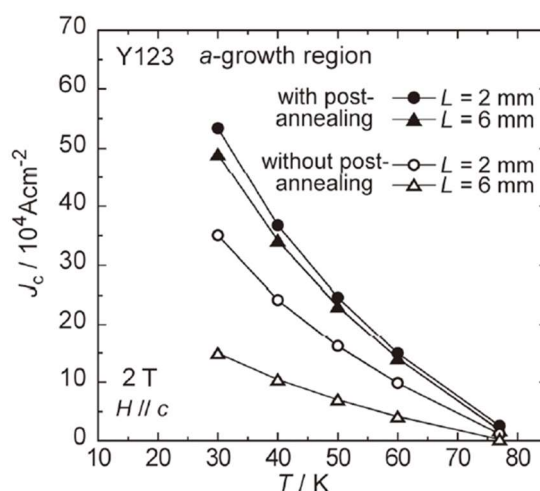


Fig. 1-28 Temperature dependences of  $J_c$  in 2 T for specimens cut from *a*-growth region (2 or 6 mm from seed crystal) of YBCO melt-textured bulk.<sup>76</sup>

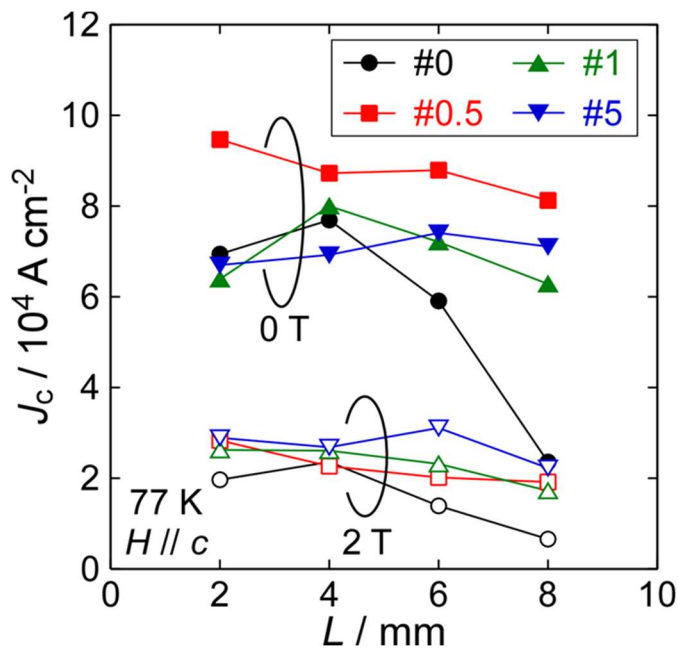


Fig. 1-29 Dependences of  $J_c$  at 77 K in 0 (closed) and 2 (open) T on a function of distance  $L$  from seed crystal for specimens cut from YBCO melt-textured bulks with addition of 0, 0.5, 1 and 5 mol%  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ .

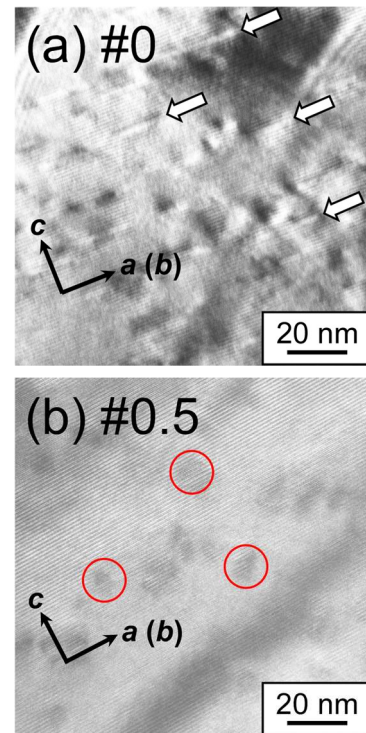


Fig. 1-30 Transmission electron images for Y123 matrix of polished surfaces parallel to  $ac$ -plane of YBCO bulks with addition of 0 and 0.5 mol%  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ .

#### 1.4.3. 磁束ピンニングセンター

REBCO バルクはピンニングセンターとなり得る欠陥の種類が多く、高  $J_c$  化のためにはそれぞれのピンニングセンターの特徴を理解する必要がある。本項では REBCO バルクの例を中心に、REBCO 材料の代表的なピンニングセンターを概観する。

##### ① 酸素欠損領域

RE123 の酸素量の変化による格子定数や  $T_c$  の変化については 1.3.1 項で述べたが、酸素欠損はピンニングセンターとしてはたらくため、酸素量の僅かな変化で  $J_c$  特性も大きく変化する。Fig. 1-31 に酸素欠損量  $\delta$  の異なる NdBCO 単結晶の 77 K における  $J_c$ - $B$  曲線を示す<sup>81</sup>。  $\delta$  の増加に伴い、 $J_c$  の第 2 ピークが顕著になり、不可逆磁場  $B_{irr}$  が低下することが分かる。前者は酸素欠損の増加によるピンニング力の向上による。ただし図中の XA5 ( $\delta = 0.09$ ) から XA6 ( $\delta = 0.11$ ) への変化のように、酸素欠損量が過剰になると超伝導特性が劣化することも分かる。また  $B_{irr}$  の低下は酸素量の低下により異方性が増加するためであると考えられる。

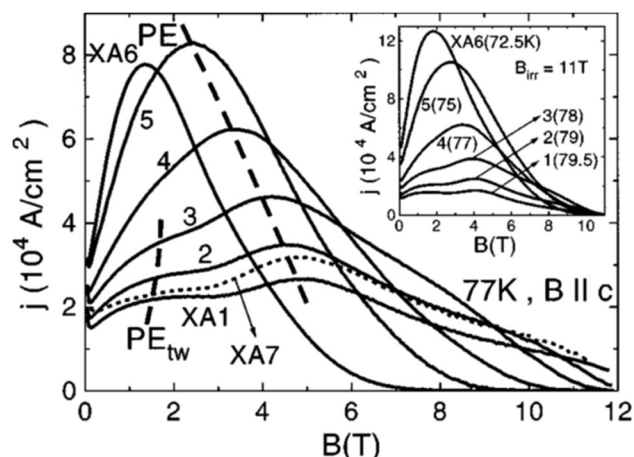


Fig. 1-31  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for NdBCO single crystals with various oxygen deficiency  $\delta$ ; XA1 ( $\delta < 0.04$ ), XA2 ( $\delta = 0.05$ ), XA3 ( $\delta = 0.06$ ), XA4 ( $\delta = 0.08$ ), XA5 ( $\delta = 0.09$ ), XA6 ( $\delta = 0.11$ ) and XA7 ( $\delta < 0.04$ ). The inset shows  $J_c$  at different temperatures which all have the same irreversibility field  $B_{irr} = 11$  T.<sup>81</sup>

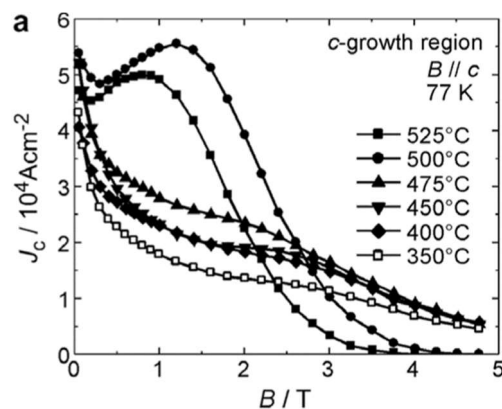


Fig. 1-32  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for  $c$ -growth region of YBCO melt-textured bulk annealed at various temperatures.<sup>82</sup>

REBCO 溶融凝固バルクも同様の傾向を示すことが当研究室の中島らが報告した<sup>82</sup>。Fig. 1-32 にさまざまな温度の酸素気流中でアニールをした YBCO バルクの  $c$ -growth 領域の試料片の 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。低温でのアニールにより酸素量を大きくした試料は  $J_c$  のピーク効果が目立たなかった一方で、高い  $B_{irr}$  を示した。つまり  $J_c$  の向上にむけては、適切な温度で酸素アニールを行う必要がある。

Fig. 1-33 に Y123 の Cu-O 鎖を極低温走査型トンネル顕微鏡で観察した像を示す<sup>83</sup>。Nishizaki らは、右図のような単一の酸素空孔の濃度はとても低く、大部分は左図のような  $b$  軸に平行なクラスターを形成することを明らかにした。酸素空孔は、単一の場合はコヒーレンス長と比較するとサイズが小さいため、このようにクラスターを形成することで点欠陥のピンニングセンターとして機能することが考えられる。

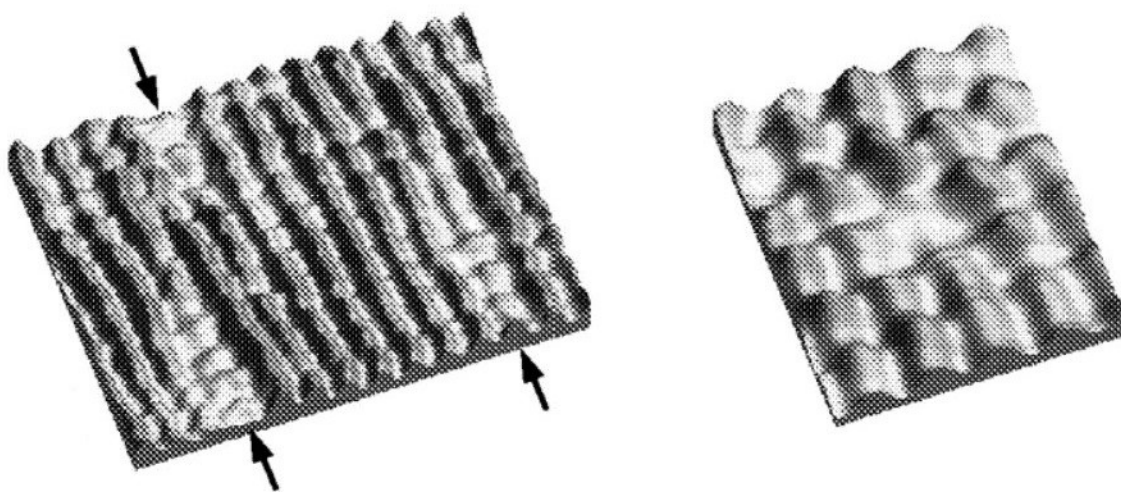


Fig. 1-33 LT-STM atomic image of Cu-O chain layer in YBCO single crystal; oxygen vacancy clusters (left) and single oxygen vacancy (right).<sup>83</sup>

## ② 双晶

RE123 では正方晶から直方晶への構造相転移に伴い、Fig. 1-34 に示した NdBCO 単結晶の *ab* 面の偏光顕微鏡像<sup>84</sup>のように、双晶が形成される。双晶界面はピンニングセンターとして機能するが<sup>85</sup>、REBCO バルクにおいてはその寄与は小さいと考えられている<sup>11</sup>。

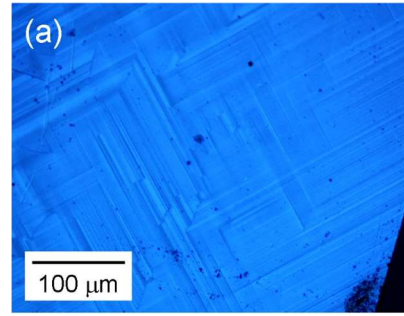


Fig. 1-34 Polarizing microscope image of *ab*-surface for NdBCO single crystal.<sup>84</sup>

## ③ 常伝導析出物

第 II 種超伝導体において常伝導析出物は有効なピンニングセンターとして機能する<sup>86</sup>。コヒーレンス長 $\xi$ が短い高温超伝導体では、大抵の常伝導析出物のサイズは $\xi$ と比較すると大きいため、超伝導母相との界面がピンニング力向上に寄与する<sup>87</sup>。

REBCO バルクにおいて最も代表的な常伝導析出物のピンニングセンターは RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (RE211)相の粒子である。包晶反応による RE123 相の結晶成長の過程で母相内に分散するため厳密には析出物ではないが、RE123 超伝導母相との界面がピンニングセンターとして機能するため、微細化して界面密度を増加させることがピンニング力向上に有効である。詳細は 5.1 章で述べる。Fig. 1-35 に新日本製鐵 (現・新日鐵住金)製の YBCO バルク片を 0.01 T の磁場下で ~10 K に冷却後、消磁して 13 K まで昇温して観察した像を示す<sup>88</sup>。(b)は走査型イオン顕微鏡(SIM)像と電子線ホログラフイにより観察した干渉顕微鏡像を重ね合わせた像、(a)と(c)は試料片を横方向に $\pm 52^\circ$ 傾けて撮影した SIM 像である。SIM 像の黒い領域が Y211 粒子に対応する。量子化磁束が Y211 粒子にピンニングされる様子がよく分かる。

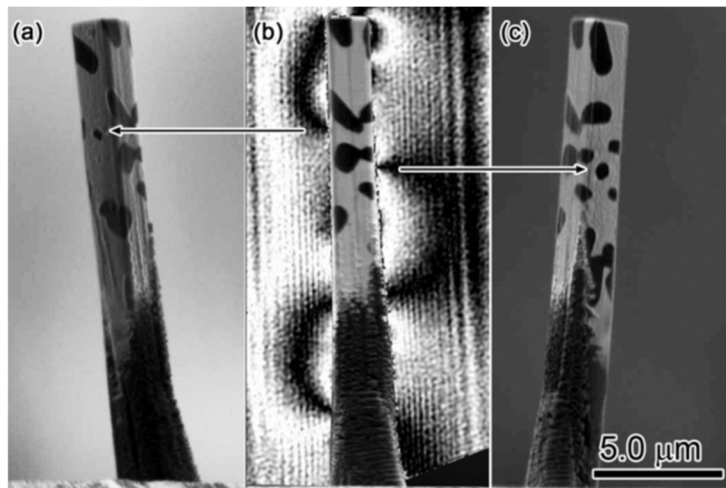


Fig. 1-35 Reconstructed phase image overlapped by SIM image of a squared-column-shaped YBCO bulk in remanent state at 13 K (b) and SIM images of left- and right-side views of specimen (a), (c).<sup>88</sup>

RE211 粒子以外では、RE<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>CuMO<sub>7</sub> (RE2411; M = U, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo など)、BaSnO<sub>3</sub>、BaTbO<sub>3</sub> などがピンニングセンターとして機能する常伝導析出物として挙げられる

89,90,91,92。RE2411 は溶融成長過程に RE123 母相に 10 – 300 nm の微細な粒子として分散し、 $T_c$  に影響を及ぼさないことが知られている<sup>90</sup>。

#### ④ RE/Ba 固溶領域

RE123 では RE が Ba サイトに部分置換した  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  の固溶体を形成することが知られている。この固溶領域は弱超伝導領域であるため、低濃度の場合には磁場中でピンニングセンターとして機能する。RE のイオン半径によって固溶量は変化する。また、仕込み組成や合成雰囲気などでも固溶量を制御することが可能である。詳細は 4.1.1 項で述べる。

#### ⑤ 希薄元素置換領域

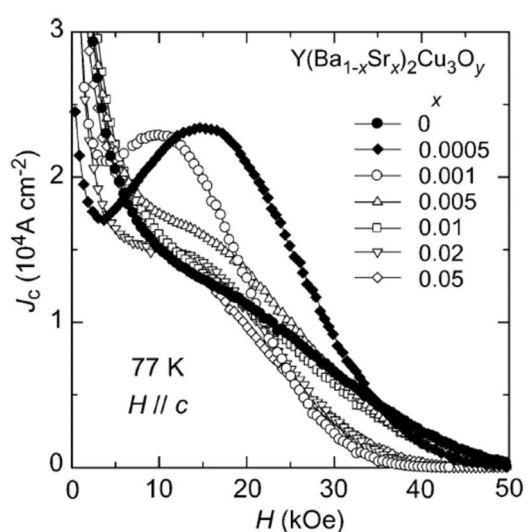


Fig. 1-36 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K for  $c$ -growth region of Sr-doped YBCO melt-textured bulks.<sup>93</sup>

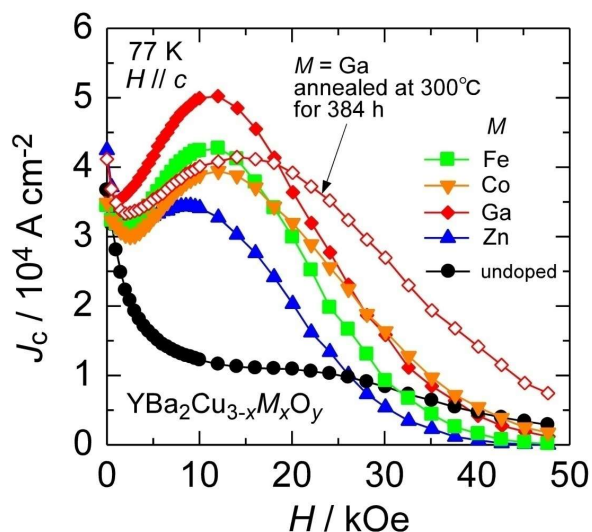


Fig. 1-37 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K for YBCO melt-textured bulks by dilute impurity doping for Cu sites in Y123 phase ( $x = 0.02$ ).<sup>98</sup>

1.3.3 項で述べたように、RE123 の各金属元素のサイトは他の元素で置換が可能である。その中にはピンニング特性改善に寄与するものもある。

Sr ドープにより YBCO バルクの  $J_c$  特性が改善されることは当研究室で明らかになった<sup>93,94</sup>。Fig. 1-36 に示すように Sr を Ba サイトに対し 0.05 mol% ドープすることで  $J_c$  の第 2 ピークが顕著に現れ、磁場中で高  $J_c$  を示した。

YBCO への Zn, Li, Ni などの微量添加による  $J_c$  や捕捉磁場の向上も報告されてきた<sup>95,96,97</sup>。一方で、超伝導を担う  $CuO_2$  面の Cu(2) サイトの金属元素置換では  $T_c$  の低下が問題となる。当研究室の石井らは、Cu-O 鎖の Cu(1) サイトの金属元素置換により  $T_c$  を維持したままピンニング力を向上できることを明らかにした。Fig. 1-37 に Cu(1) サイトを置換する Fe, Co, Ga や Cu(2) サイトを置換する Zn を微量添加した YBCO 溶融凝固バルクの 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す<sup>98</sup>。Zn 添加でも  $J_c$  は大きく向上したが、Fe, Co, Ga 添加ではより顕著な  $J_c$  の第 2 ピークが現れた。不純物を  $CuO_2$  超伝導面に直接ドープするよりも、Cu-O 鎖へドープする方が有効なピンニングセンターを

導入できることが分かる。また、Baサイトを置換するSrとCu(1)サイトを置換するCoの共ドーピングにより $J_c$ がより向上することも明らかになった<sup>99</sup>。3価のCoがCu(1)サイトを置換すると、O(5)サイトにおける酸素が増加し、空間的に狭くなった周辺のBaサイトにSrが置換しやすくなると考えられる。そのSrとCoの隣接によりピンニング力が向上するため、高 $J_c$ が達成されたと考えられる。

Fe-B合金、Fe-Ni合金、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの磁性粒子の添加による $J_c$ の向上も報告されてきた<sup>100,101,102</sup>。またこれらのバルクではRE211粒子の微細化も確認された<sup>103</sup>。FeやNiのCuサイトへの置換とRE211粒子の微細化が組み合わさってピンニング力が向上したことが示唆される。

## ⑥ 照射欠陥

高温超伝導体に人工的なピンニングセンターを導入する手法に、電子、陽子、中性子、重イオンなどの粒子線照射によって欠陥を形成する手法がある。粒子のサイズやエネルギーによって欠陥の形状やサイズも変化する。詳細は6.1.4項で述べる。

その他にも積層欠陥や転位などもピンニングセンターとして機能しうる。また層状構造に由来したイントリンジックピンニングの効果も考えられうる<sup>11</sup>。

### 1.4.4. 捕捉磁場特性と着磁技術

REBCO 熔融凝固バルクは着磁を行うことで通電用電源が不要な強力超伝導磁石として利用ができる。Fig. 1-38にサイズの等しいNd-Fe-B永久磁石(室温)、YBCOバルク磁石(77 K)、GdBCOバルク磁石(77 K)に表面磁場分布を示す<sup>104</sup>。一様な磁場分布を示す永久磁石とは異なり、バルク磁石の捕捉磁場はコーン型の形状をとり、その最大捕捉磁場は永久磁石による磁場よりも高い値となるポテンシャルを有する。現在、バルク磁石の捕捉磁場の最高記録は17 Tを超えている(3.1.3項参照)。

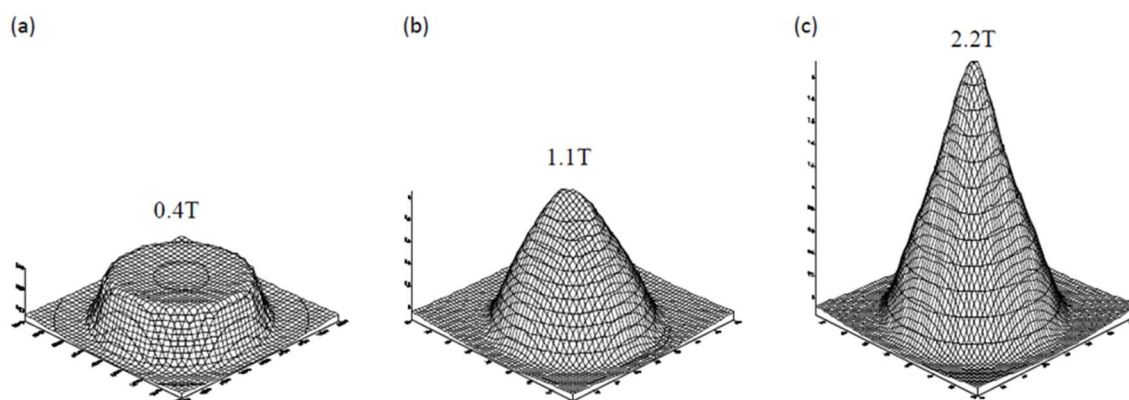


Fig. 1-38 Magnetic field distributions for samples (60 mm $\phi$   $\times$  20 mm<sup>l</sup>) of Nd-Fe-B permanent magnet at room temperature (a), YBCO bulk magnet at 77 K (b) and GdBCO bulk magnet at 77 K (c).<sup>104</sup>

超伝導バルク磁石の実用的な着磁手法には、磁場中冷却法(FC 法; Field Cooling method)とパルス着磁法(PFM; Pulsed Field Magnetization technique)があり<sup>105</sup>、応用機器の種類や使用環境によって使い分ける必要がある。

### ① 磁場中冷却法 (FC 法)

FC 法は、大型の電磁石や超伝導マグネットの使用を必要とするが、バルク材料の捕捉磁場特性を最大限に引き出すことを可能とする着磁手法である。その手順<sup>106</sup>を Fig. 1-39 に示す。常伝導状態のバルク材料に外部磁場 $\mu_0 H_a$ を印加し、その状態で $\mu_0 H_a$ での  $T_c$  以下に冷却すると、磁束が量子化されてバルク内に侵入し、バルク内部には超伝導電流が周回する。この状態で外部磁場をゼロにしても、一部の量子化磁束は超伝導体内にピンニングされるため、冷却し続ける限り磁石として利用できる。ただし、バルクの捕捉磁場特性を最大限に引き出すためには、最大捕捉磁場 $\mu_0 H_T$  以上の外部磁場をかける必要がある。

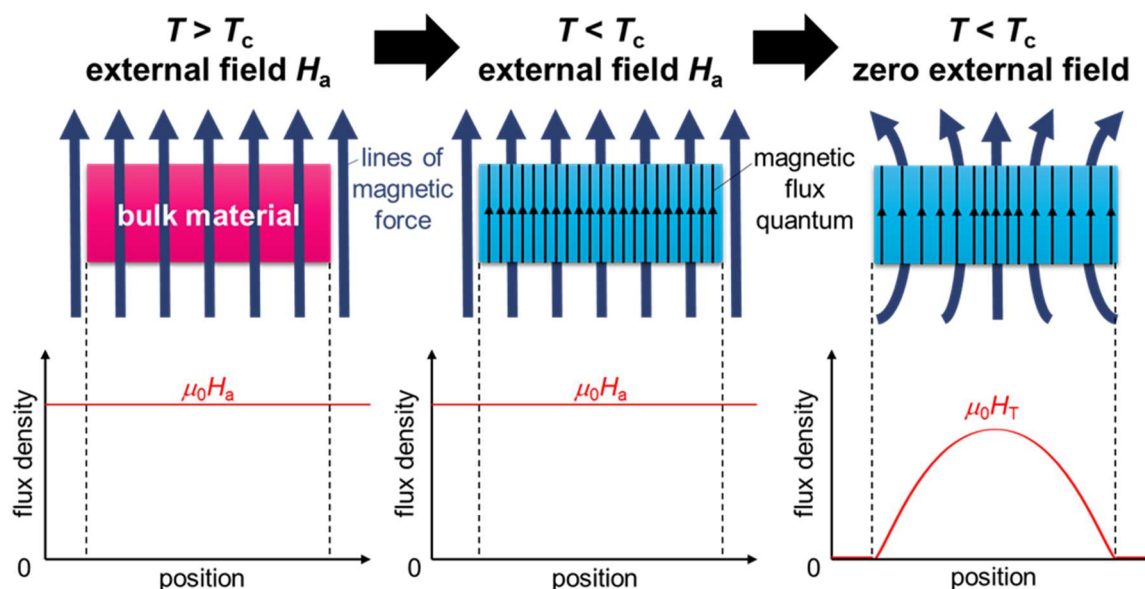


Fig. 1-39 Schematic illustration of magnetization of superconducting bulk by FC method.

### ② パルス着磁法 (PFM 法)

PFM 法は  $T_c$  以下に冷却し超伝導状態にしたバルクにミリ秒オーダーのパルス磁場を印加することで着磁する手法である<sup>107</sup>。銅のソレノイドコイル磁石で着磁ができるため FC 法のような大規模な装置を必要とせず、着磁装置とバルク磁石を一体化させ装置に組み込むこともできる。FC 法と比較すると小型かつ比較的安価な手法である。一方で、着磁の際に熱が発生するため、熱の発生抑制や熱捌けにむけた工夫が必要となる。また FC 法とは異なり、バルクの捕捉磁場特性を最大限に引き出すことは現段階では不可能であり、捕捉できる磁場の値は小さい。PFM 法による捕捉磁場の最高記録は、Fujishiro らがパルス磁場の印加を異なる温度(47 K → 28 K)で計 4 回行うマルチパルス印加により GdBCO バルク(45 mm $\phi$  × 15 mm<sup>3</sup>)において達成した 5.20 T である<sup>108</sup>。

### 1.4.5. 応用例

近年の機械加工技術の進歩により REBCO 溶融凝固バルクはさまざまな応用にむけた形状に加工ができるようになってきた(Fig. 1-40)<sup>109</sup>。REBCO バルクの応用は「① 通電応用」「② 磁気浮上への応用」「③ 強力超伝導磁石としての応用」に大別できる。

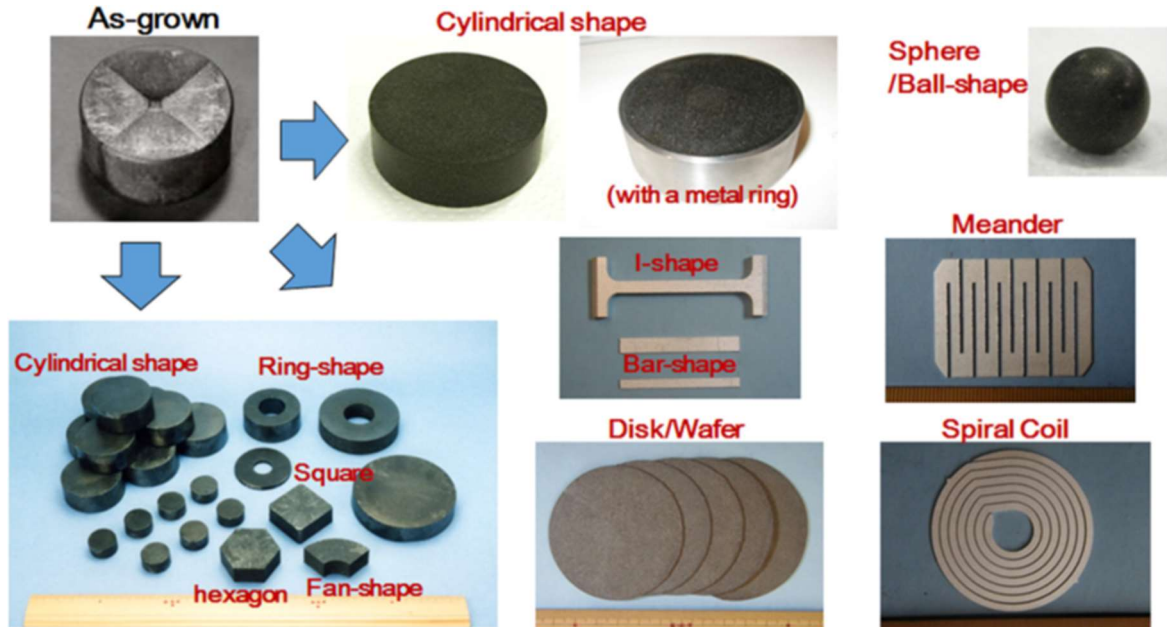


Fig. 1-40 Various shapes of REBCO bulk materials synthesized by Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation.<sup>109</sup>

#### ① 通電応用

REBCO 溶融凝固バルクは冷凍機冷却型超伝導マグネットの電流リードとして応用されている。電流リードとは Fig. 1-41<sup>110</sup>に示すように超伝導コイル磁石と外部電源装置を繋ぐ導電体のことであり、システム全体の冷却効率を左右する部材である<sup>111</sup>。従来は銅が使用されていたが、銅と比較すると熱伝導率が非常に低い銅酸化物高温超伝導材料、中でも Bi-Sr-Ca-Cu-O 系が用いられるようになった<sup>111</sup>。その後、溶融成長法の確立により弱結合の問題が解決されたことで新日本製鐵(現・新日鐵住金)製の REBCO バルク材料での応用が進んだ(Fig. 1-42)<sup>104</sup>。

REBCO バルクは Bi 系超伝導体と比較すると磁場中での  $J_c$  が高く、電流リードとして理想的な材料であると言える。特に RE が Dy の場合が、Fig. 1-43 に示すように熱伝

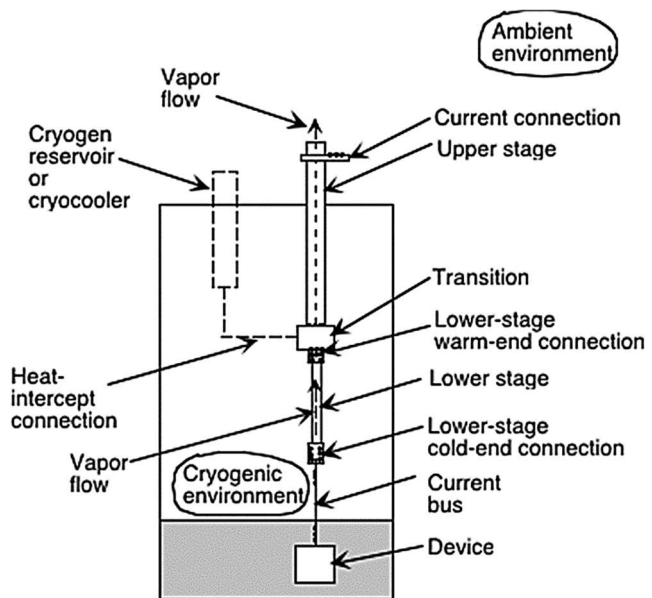


Fig. 1-41 General concept for HTS current lead divided into a lower stage, adjacent to the low-temperature environment, and an upper stage, adjacent to the ambient environment.<sup>110</sup>



導率が小さくなるため望ましいことが知られている<sup>112,113</sup>。

電流リード以外の通電応用では、近年では2本の GdBCO 線材の接続に YBCO バルクを用いる試みが始まっている<sup>114</sup>。現状では元の GdBCO 線材の 10%の電流しか流せていないため、高磁場においても大電流を流せるような改善が今後求められる。



Fig. 1-42 Appearance of DyBCO bulk current leads.<sup>104</sup>

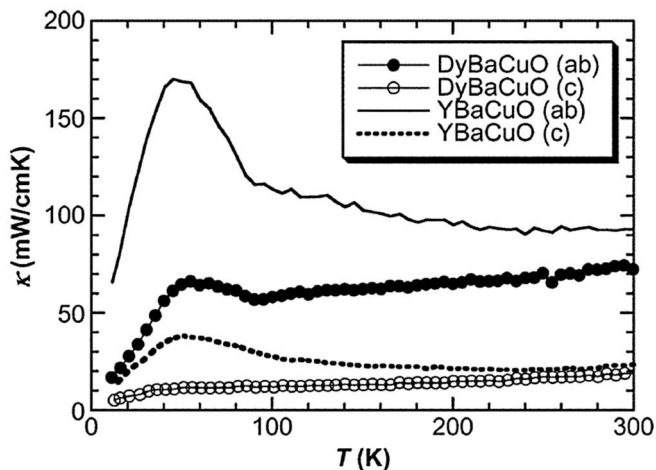


Fig. 1-43 Temperature dependences of *ab*-plane and *c*-axis thermal conductivity  $\kappa_{ab}$  and  $\kappa_c$  for DyBCO and YBCO bulks.<sup>112</sup>

## ② 磁気浮上への応用

ある程度の距離が離れたバルクに永久磁石や電磁石による磁場をピンニングすることで、制御フリーで安定な磁気浮上を実現できる。科学館などでは永久磁石と液体窒素で冷却した REBCO バルクを組み合わせた超伝導磁気浮上実験の展示が多く見受けられる。また、トヨタ自動車の高級車ブランドであるレクサスがプロモーションの一環で、映画『バック・トゥ・ザ・フューチャー PART2』に登場するホバーボードを磁気浮上により再現したことは記憶に新しい<sup>115</sup>。

超伝導磁気浮上の代表的な応用例は電力貯蔵用フライホイール装置である。弾み車を回転させ電気エネルギーを運動エネルギーとして蓄積する装置であるが、一般的なフライホイールでは機械軸受で回転体を支持するため、運転中は摩擦によるエネルギーの損失が起こる<sup>116</sup>。一方で、軸受を超伝導磁気浮上させることでより高効率の電力貯蔵装置が実現できる。NEDO プロジェクトにおいて現在研究・開発が行われており、2015年9月には Fig. 1-45 に示す世界最大級の次世代フライホイール蓄電システムを有する実証施設が山梨県米倉山に完成した<sup>117,118</sup>。超伝導軸受のロータに REBCO バルク材料を、ステータに REBCO 線材を用いることで、直径 2 m、質量 4 トンもの弾み車を浮上させ、100 kWh 級のフライホイールを実現できた。10 MW 太陽光発電所の電力平準化の実証実験が今後行われる。

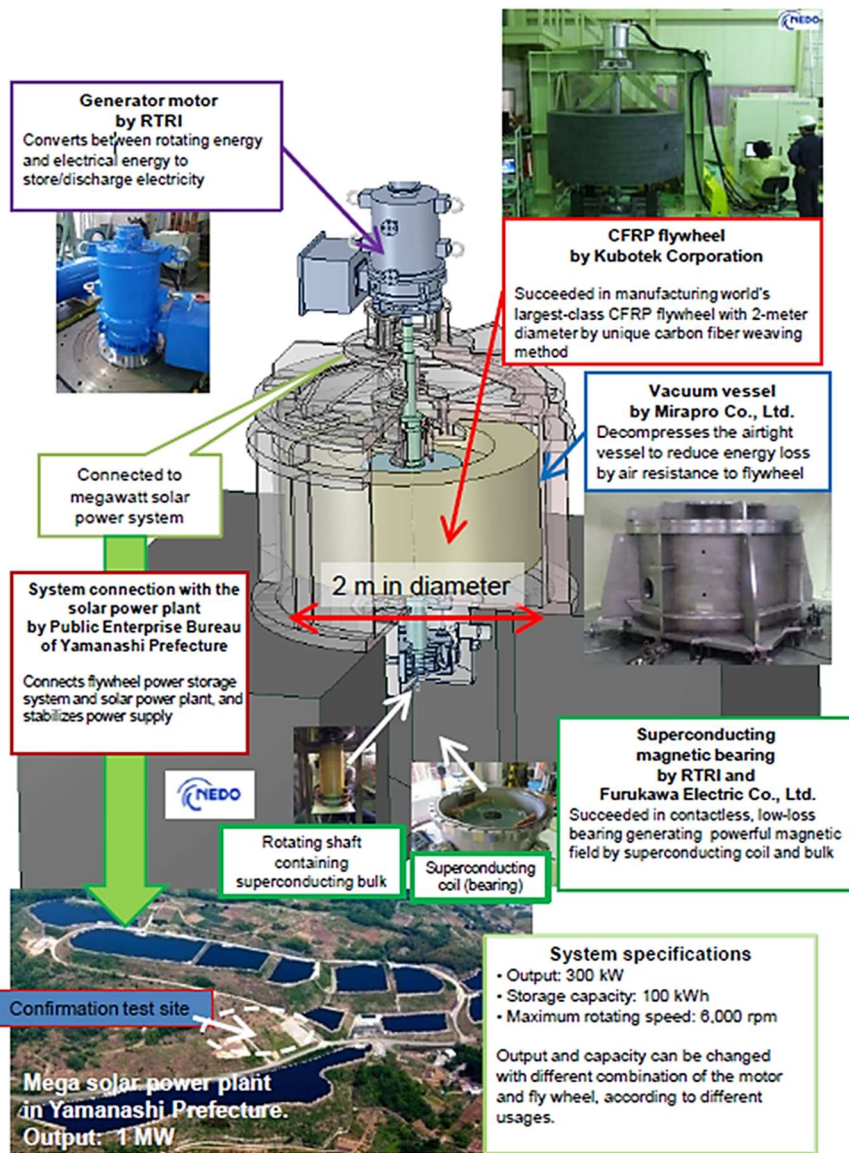


Fig. 1-45 Configuration of flywheel power storage system test machine completed by Railway Technical Research Institute *et al.*<sup>117</sup>

バルク材料を用いた磁気浮上は免震装置への応用も研究されている。Fig. 1-44 に示すようにバルク材料とレール状に並べた永久磁石で構成することで、任意の水平方向振動伝達を除去している<sup>119,120</sup>。また、磁気浮上は攪拌装置にも応用されており、ザルトリウスは REBCO バルクを組み込んだバッグ内非接触閉鎖系攪拌システムを製品化している<sup>121</sup>。バルク材料は磁気浮上輸送にも適すると考えられている<sup>122</sup>。人を輸送できる車両も開発されている<sup>123,124,125</sup>。

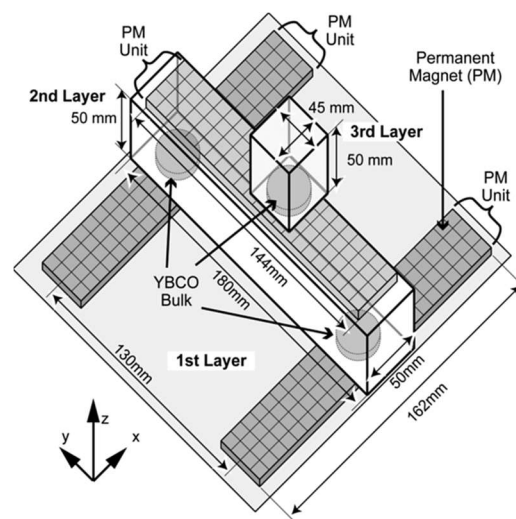


Fig. 1-44 Schematic illustration of magnetic-levitation superconducting seismic isolation device.<sup>119</sup>

## ③ 強力超伝導磁石としての応用

他の磁場発生装置と比較した際の REBCO バルク磁石のコストやサイズ、磁束密度を Fig. 1-46 に占めす<sup>105</sup>。大型の電磁石や超伝導コイル磁石と比較すると小型かつ安価で、永久磁石と比較すると磁場が強力である領域が超伝導バルク磁石のターゲットである。なお近年考案されている応用例を考慮すると、REBCO バルク磁石に求められる磁力はこの図よりも高く、15 T 程度までであると考えられる。

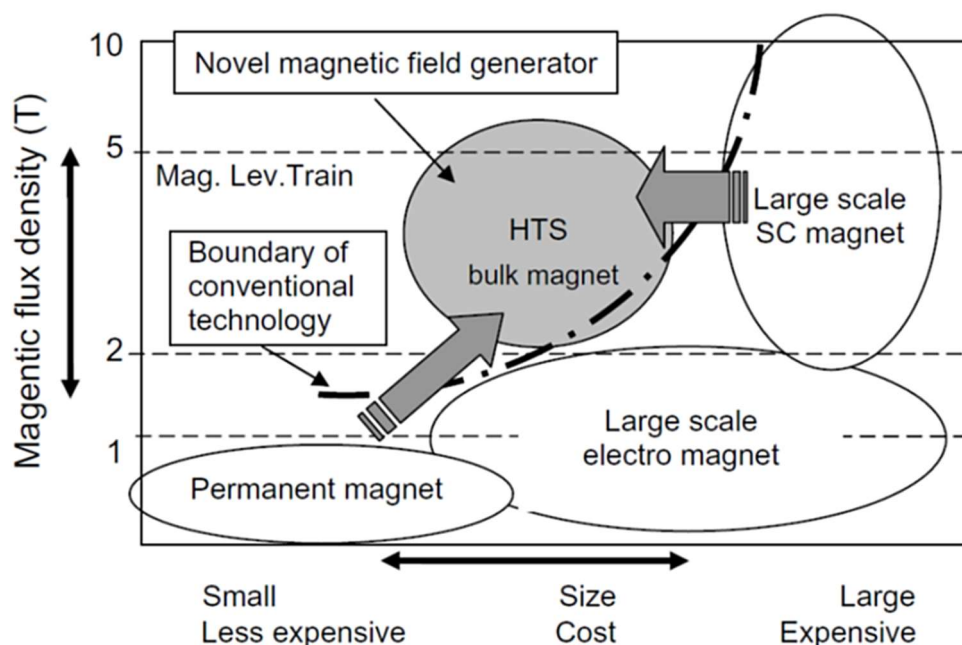


Fig. 1-46 Industrial market region of HTS bulk magnets among other magnetic field generators.<sup>105</sup>

## ● 磁気薬剤搬送システム (MDDS) / 磁性幹細胞誘導システム

REBCO バルク磁石は医療分野での応用も考案されている。最小限の投与量で最大限の効果の発現を可能とし副作用を低減させる薬剤搬送システム(DDS)の一種として提案されているシステムが磁気薬剤搬送システム(MDDS; Magnetic Drug Delivery System)である<sup>126</sup>。その概略図を Fig. 1-47 に示す<sup>127</sup>。MDDS はバルク磁石を用いて精密に制御された磁場を体外から印加し、強磁性粒子を担持した薬剤を患部まで誘導・集積させる非侵襲のシステムである<sup>126</sup>。

また超常磁性の酸化鉄を担持した間葉系幹細胞を磁場で誘導する手法も研究されている。一般的に難しいとされる関節軟骨の再生もこの手法によりミニブタでは既に成功している<sup>128</sup>。

このようなシステムでの使用を主目的とした手のひらサイズの超小型超伝導バルク磁石装置も日立製作所により開発されている。冷凍機一体型であり消費電力を大幅に低減したこの装置(Fig. 1-48)は 46 K での冷却で 3.15 T の磁石として使用できる<sup>129,130</sup>。

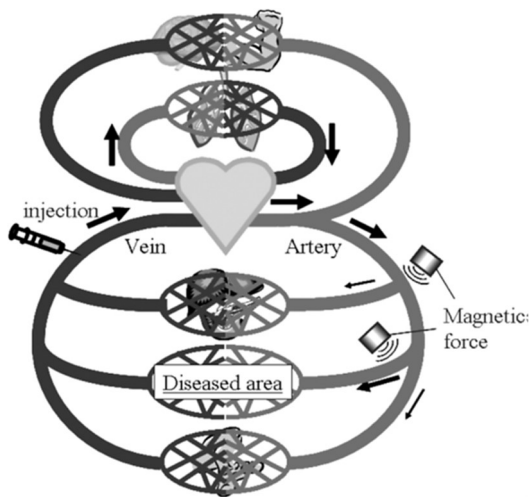


Fig. 1-47 Schematic illustration of magnetic drug delivery system.<sup>127</sup>

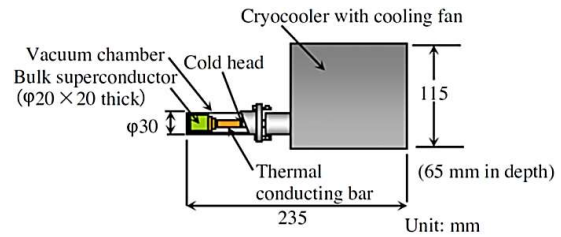


Fig. 1-48 Structure and photo image of the trial palm-sized HTS bulk magnet.<sup>130</sup>

### ● 環境浄化磁気分離

REBCO バルク磁石を用いて環境問題の解決を目指す研究もある。Fig. 1-49 はバルク磁石を用いた汚染水浄化装置の概略図である<sup>131</sup>。浄水の実現可能性の研究として試みた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の磁気分離に成功したことも報告されている<sup>132</sup>。

また、福島第一原子力発電所の事故により放射性物質で汚染した福島県の土壌を磁気分離により除染するという試みもある<sup>133</sup>。Fig. 1-50 にその除染の流れを示す<sup>134</sup>。汚染の主な原因であり 30 年もの長い半減期を有する  $^{137}\text{Cs}$  は粘土に吸着しやすいため、まず土壌を分級し粘土を回収する。その後その粘土を、Cs を多くは吸着しない反磁性の 1 : 1 型と Cs を多く吸着する常磁性の 2 : 1 型に磁気分離することで、汚染土壌の減容を可能とする<sup>134,135</sup>。

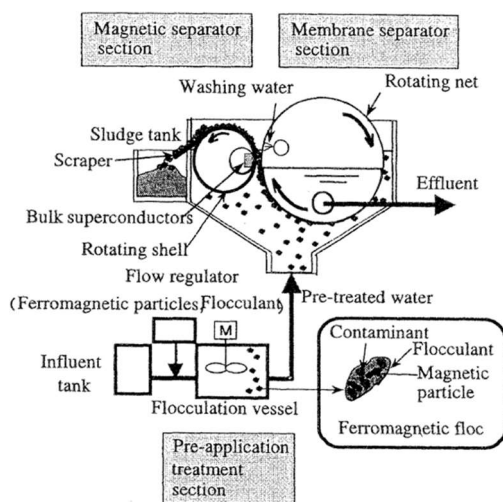


Fig. 1-49 Schematic illustration of system for magnetic separation of magnetite and hematite.<sup>131</sup>

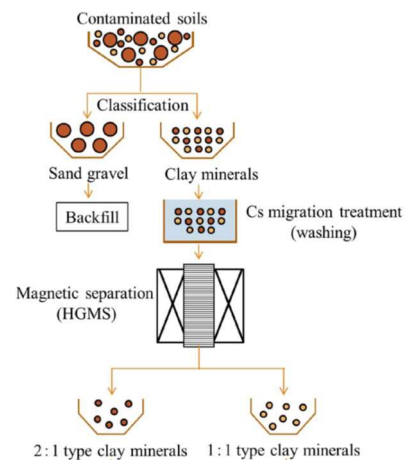


Fig. 1-50 Flow diagram of decontamination of radioactive soil.<sup>134</sup>

## ● 卓上型 NMR/MRI

低温超伝導線材を用いた従来の NMR 磁石は高分解能を実現するために大規模なものへと開発が進んでいる。一方リング状に加工したバルク磁石を用いることで、その「コンパクトな強磁場源」という特長を活かし、無冷媒・小型・軽量・モバイルといった他に例のない特徴を持つ NMR 磁石の実現が期待できる<sup>136,137</sup>。Fig. 1-51 にその模式図、積層したバルクの写真、従来の NMR 磁石とのサイズの比較を示す<sup>138</sup>。プロトン共鳴周波数が 200 MHz 級の NMR や、EuBCO を用いた MRI 装置はすでに開発されている<sup>138,139</sup>。

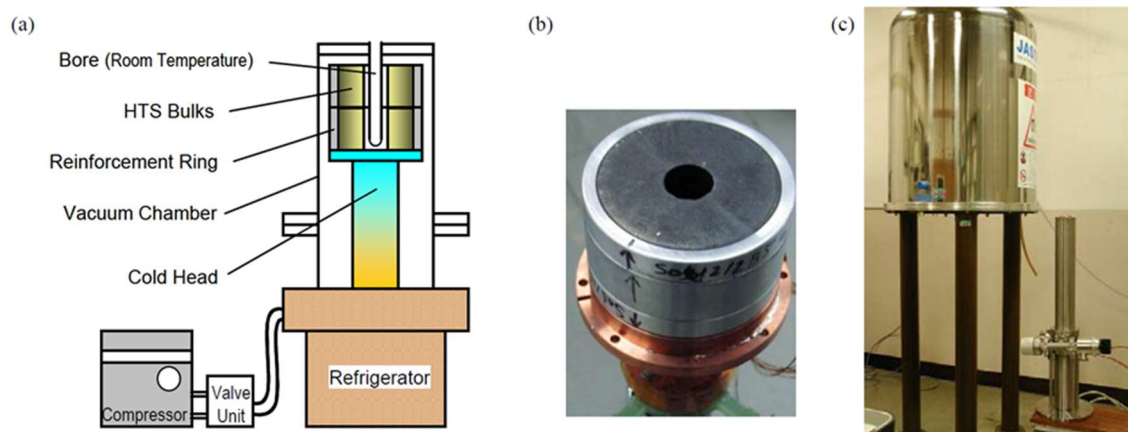


Fig. 1-51 Cryocooled HTS bulk magnet for NMR; schematic illustration of the magnet (a), stacked bulks for the magnet (b), and comparison with a conventional NMR magnet (left: 300 MHz SCM, right: bulk magnet) (c).<sup>138</sup>

## ● モーター

船舶用モータや風力・潮力発電用発電機などのモータ・発電機で、ロータ磁極の永久磁石をバルク磁石に置き換えることで、小型化・高特性化が達成できることが期待されている<sup>140</sup>。Fig. 1-52 にバルク磁石を用いた同期電動機の模式図を示す<sup>141</sup>。バルク磁石は PFM 法により着磁することが想定されている<sup>142,143</sup>。

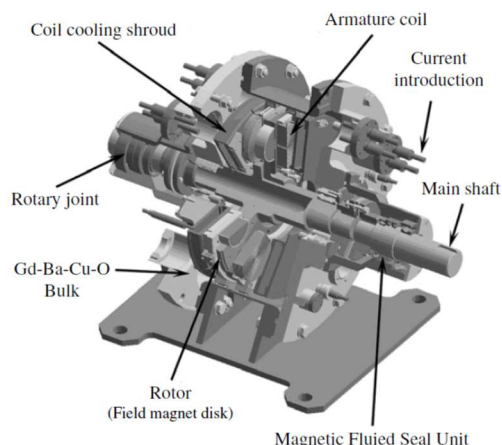


Fig. 1-52 Schematic illustration of a single rotor type synchronous HTS motor.<sup>141</sup>

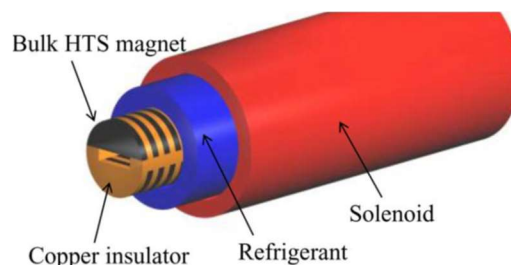


Fig. 1-53 Schematic illustration of stacked HTS array and solenoid.<sup>144</sup>

上記した応用例以外にも、放射光発生装置(Fig. 1-53)<sup>144</sup>、有機半導体の成膜制御<sup>145</sup>、永久磁石の着磁<sup>146</sup>などにも REBCO バルク磁石の使用が期待されている。

### 1.4.6. 捕捉磁場特性改善指針とバルクの大型化

バルクの最大捕捉磁場  $B_{T,max}$  はバルクのサイズ、形状、 $J_c$  (コーン型の捕捉磁場分布の勾配に対応) によって決定する。そのため Fig. 1-54 に示すように、高  $B_{T,max}$  の達成にはバルクの大型化もしくは高  $J_c$  化が必要となる。バルク内で  $J_c$  が磁場や位置によらず一定であると仮定すると、 $B_{T,max}$  は Biot-Savart 則に基づいて次の式で表される。

$$B_{T,max} = \frac{\mu_0 J_c}{2} t \ln \frac{\sqrt{r^2 + t^2} + r}{t}$$

ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率、 $t$  はバルク厚、 $r$  は電流が周回する範囲の半径、すなわちバルクの半径である。またバルク表面中心から鉛直方向に  $z$  離れた距離での捕捉磁場は以下の式で表される<sup>147</sup>。

$$B_T(z) = \frac{\mu_0 J_c}{2} \left( (z+t) \ln \frac{\sqrt{r^2 + (z+t)^2} + r}{t} - z \ln \frac{\sqrt{r^2 + z^2} + r}{t} \right)$$

Fig. 1-55 に 3 種類のサイズ (30 mm $\phi$  × 10 mm $t$ , 46 mm $\phi$  × 15 mm $t$ , 64.5 mm $\phi$  × 20 mm $t$ ) の新日鐵住金製 GdBCO バルクの上面の写真と、バルク径と 77 K における捕捉磁場の関係を示す<sup>148</sup>。バルクが大きくなるにつれ捕捉磁場の値が向上することが分かる。

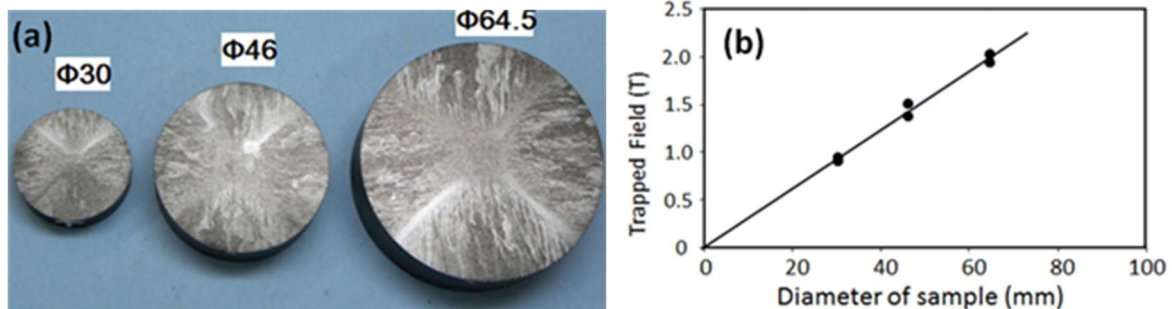


Fig. 1-55 Top views of GdBCO bulks manufactured by Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation (a) and relationship between trapped field at 77 K and diameter of those bulks (b).<sup>148,109</sup>

バルクの大型化では、育成時に外周部の過冷度が大きくなり最適な温度条件に設定することが困難であるため、種結晶以外の領域から核生成が起こることが課題となる。新日鐵住金はこの課題の解消のために、RE 組成に同心円状の勾配をつけた前駆体ペ

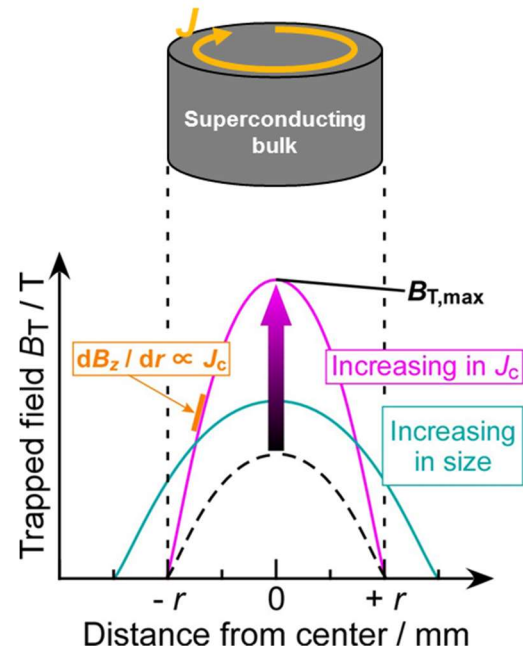


Fig. 1-54 Strategy for enhancement of  $B_{T,max}$  in superconducting bulk magnets.

レットから結晶成長させる RE 元素組成勾配法を開発し(8.2.1 項参照)、150 mm $\phi$ までのバルク育成に成功した<sup>109</sup>。

育成時間の長期化もバルクの大型化の課題である。その解消に向けた手法の一つに、複数の種結晶を用いてバルクを育成するマルチシード法がある<sup>149,150</sup>。Fig. 1-56 に 2 個の種結晶から育成した YBCO バルクの上面の写真を示す<sup>149</sup>。マルチシード法により育成時間は短縮できるが、それぞれの結晶成長が衝突する界面に RE211 粒子などの不純物が堆積することで粒界の  $J_c$  特性が劣化するという課題もある。そのため、2 つのバルクを並べた場合に似た複数のピークが存在する捕捉磁場特性を示す場合がある (Fig. 1-56<sup>149</sup>)。Shi らは SmBCO バルクを橋形に切り出して用意した種結晶を用いることで、マルチシード YBCO バルクでも 1 個の種結晶から育成したものと同等の捕捉磁場を達成した<sup>151</sup>。

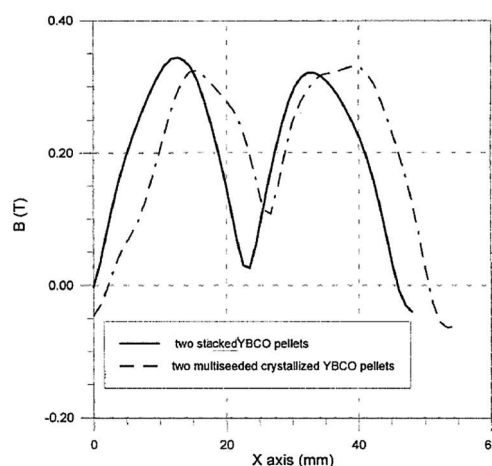


Fig. 1-56 Top view (top) and trapped field at 77 K (bottom) for YBCO bulk grown from two seed crystals.<sup>149</sup>

#### 1.4.7. 応用にむけた課題

REBCO バルクの応用にむけては、捕捉磁場特性が不十分である点、低温(< 60 K)における  $J_c$  特性改善の研究例に乏しい点、固体化学的な視点からの組成制御による高特性化の報告が多くない点が、課題として挙げられる。

Fig. 1-57 は REBCO バルク磁石と  $MgB_2$  バルク磁石の応用が期待されている温度・磁場の領域をまとめた図である<sup>106</sup>。REBCO バルクは RE123 の高  $T_c$  や高  $H_{irr}$  を活かし、 $MgB_2$  バルク磁石よりも高い温度・磁場の範囲での使用が期待されている。具体的には、冷凍機で 60 K 以下に冷却し 1–15 T の強力な磁石となる REBCO バルクの開発が求められている。

しかし 1.4.5 項の③で述べた強力超伝導磁石としての応用例にむけては、REBCO バルクの捕捉磁場が現状では不十分であると言える。例えば REBCO バルクを用いた NMR はプロトン共鳴周波数が 200 MHz 級のものには既に開発されたと述べたが、より高い 400 MHz のものを開発するためには 9.4 T、600 MHz のもののためには 14.1 T もの強磁場を捕捉できるバルク磁石が必要となる。磁気分離や磁気搬送の装置にむけた REBCO バルクも 5 T 以上の磁場を捕捉できることが望ましい。積層した 2 つの REBCO バルクに挟まれた領域において 17 T 以上の強磁場を捕捉できたという記録はあるが(3.1.3 項参照)、応用にむけた形状でその捕捉磁場が達成されるわけではない。

また、液体窒素温度 77 K における特性改善は多く研究されてきた一方で、実際

の冷凍機冷却を想定した 60 K 以下の低温における  $J_c$  特性改善に注目した研究例は乏しい。さらに、結晶成長や機械的強度改善の先行研究は数多く見られるが、固体化学的な視点からの組成制御による高特性化の報告は多くないことが現状である。

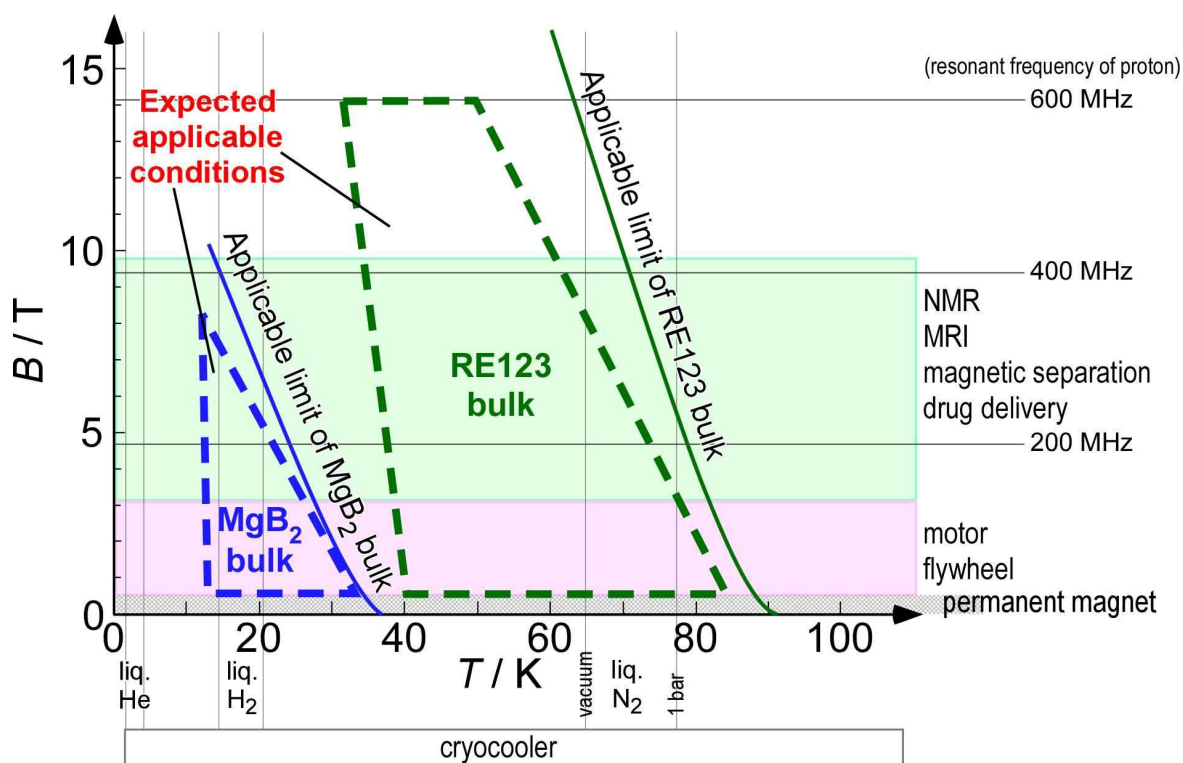


Fig. 1-57 Expected conditions for practical applications of superconducting bulk magnets.<sup>106</sup>

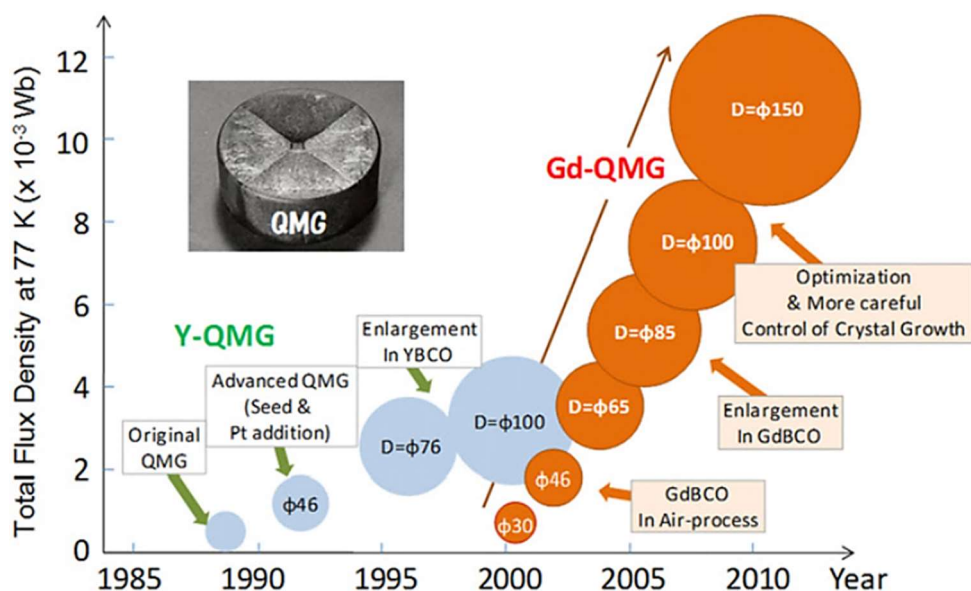


Fig. 1-58 Overview of the progress of QMG (REBCO melt-textured bulks manufactured by Nippon Steel Corporation & Sumitomo Metal Corporation). Total flux density at 77 K is shown as an index of the performance of QMG bulk magnets.<sup>109</sup>



例として Fig. 1-58 に新日鐵住金製の REBCO バルク(商標 QMG®)の特性改善の歩みを示す<sup>109</sup>。作製条件の改良や大型化を通じ、特性が改善されてきたことが分かる。一方で大型化による捕捉磁場向上は、バルク育成の長期化の問題や応用機器のサイズによる制限があるため限界がある。また近年では 77 K で高特性を示す Gd や Dy といった中軽希土類を用いた REBCO バルクの特性改善が盛んに行われているが、60 K 以下の低温でも中軽希土類の使用が最適であるとは限らない。応用する温度や磁場によって高特性化指針が異なる可能性があるため、それを考慮した高  $J_c$  化指針の確立が必要である。

## 1.5. 本論文の目的・方針、予想されるインパクト

以上の背景を踏まえ本論文では、強力超伝導磁石の開発にむけて、応用する温度や磁場を考慮した REBCO 熔融凝固バルクの高  $J_c$  化指針の確立を目的とした。また、それを通じて REBCO バルクにおける母相とピンニング機構との関係を解明することも目指した。本論文では、従来多く研究されてきた「組織制御」や「磁束ピンニングセンターの導入」だけでなく、「母相の組成制御」という 3 つ目のアプローチからも高  $J_c$  化に取り組んだ。

REBCO バルクのさらなる高  $J_c$  化が達成されれば、高捕捉磁場特性を有する REBCO バルクの開発が可能となり、先述の応用機器の実現や新たな応用分野の開拓につながる事が予想できる。環境・エネルギー・医療・自然科学研究の分野での応用が広がるため、人類社会へのインパクトは大きい。また、REBCO バルクにおける母相とピンニング機構との関係が解明されれば、REBCO バルクだけでなく他の銅酸化物高温超伝導材料の特性改善にむけた一般的な指針が得られる可能性もある。

---

## 1.6. 本論文の構成

本論文は以下の9章で構成される。

第1章「序論」では、超伝導現象およびRE123系高温超伝導体について詳述したうえで、REBCO 溶融凝固バルク材料の現状と課題をまとめ、本論文の目的・方針を述べた。

第2章「実験方法」では、REBCO 溶融凝固バルクの作製手法や各種物性評価手法など、本論文の研究に共通する実験手法について記述する。

第3–8章では本論文の研究の背景・実験方法・結果・考察を以下のようにそれぞれまとめる。前節で述べた3つの方針のうち、第3,5章では「組織制御」および「磁束ピンニングセンターの導入」の、第4,6,7章が「磁束ピンニングセンターの導入」および「母相の組成制御」のアプローチをとる。

第3章「前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善」では、前駆体ペレットの高密度化がREBCOバルクのボイド密度や $J_c$ 特性に与える影響を議論する。微細粉末の使用やCIP成形の導入によりボイドの低減が達成され $J_c$ が向上したことを述べ、その起源を考察する。

第4章「磁束ピンニング特性に対するRE混合効果」では、その起源が十分に理解されていないRE混合による $J_c$ 特性の改善効果を議論する。1–2種類のREを含むバルクの作製を通じ、RE/Ba固溶と磁束ピンニング力の関係を系統的に評価する。

第5章「RE混合バルクのRE211粒子のサイズ決定因子」では、RE混合REBCOバルクのRE123母相に分散したRE211粒子の粗大化抑制を目的に、そのサイズ決定因子を追究する。さまざまなREの組合せでのREBCOバルクの作製・評価を通じ、RE211粒子のOstwald成長の抑制の指針を確立する。

第6章「高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善」では、REBCOバルクのピンニング力向上のポテンシャルを明らかにするため、高エネルギー電子線照射によるREBCOバルク試料片の特性変化を評価する。照射欠陥によるピンニング力向上をRE123母相の組成と関連付けて考察する。

第7章「Ag添加RE混合REBCOバルクの臨界電流特性」では、機械的強度改善のためにAgを添加したREBCOバルクにおいてもRE混合による $J_c$ 特性改善効果が有効であるかを議論する。

第8章「REBCOバルクのさらなる高特性化に向けた研究」では、大型バルク育成に向けた「バッファーペレットの導入」、捕捉磁場向上にむけた「組成勾配をもつバルク育成」、高 $J_c$ 化に向けた「BaO<sub>2</sub>添加」についてまとめる。

第9章「総括」では、第3–8章の結果・考察を総括し、REBCO 溶融凝固バルクにおける高機能化指針を確立する。

## 第2章 実験方法

REBCO 溶融凝固バルクの作製・評価の基本的な手順を Fig. 2-1 のフローチャートに示す。図中の比は全て物質量比である。研究ごとの手順や詳細な実験条件は各章に記す。本章では本論文の研究の基本的な実験方法について述べる。

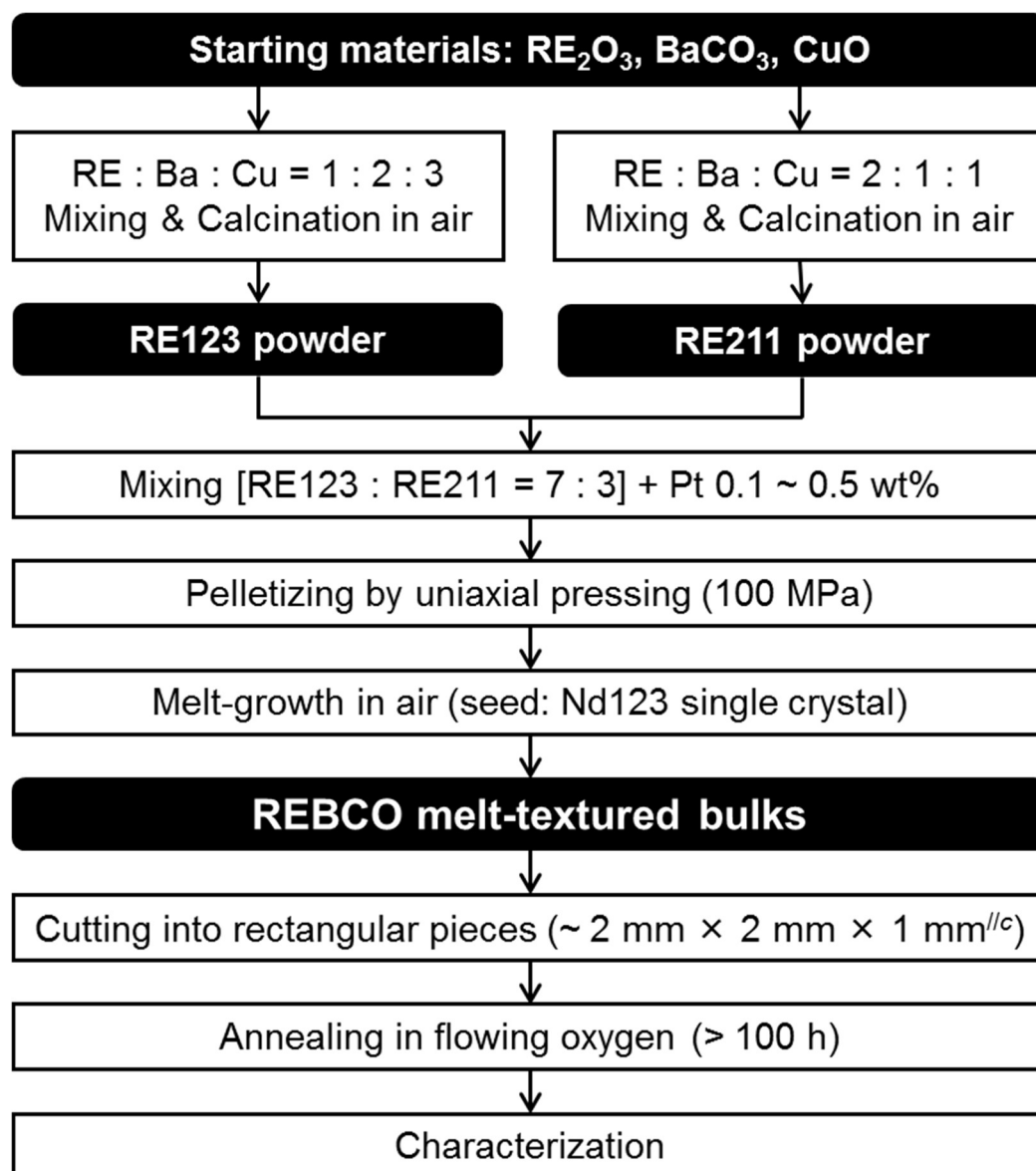


Fig. 2-1 Experimental procedure for preparation and characterization of REBCO melt-textured bulks.

### 2.1. 使用試薬

本論文中で用いた試薬を Table 2-1 に列記する。

Table 2-1 Reagents used in this study.

Reagent	Manufacturer	Purity / %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.99
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nippon Yttrium Co., Ltd.	99.99
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
BaCO <sub>3</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
BaCO <sub>3</sub>	TEP Corporation	99.86
BaO <sub>2</sub>	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
CuO	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
CuO	TEP Corporation	99.9
Ag <sub>2</sub> O	Furuuchi Chemical Corporation	99.9
Pt	Furuya Metal Co., Ltd.	-
Y123	TEP Corporation	-
Gd123	TEP Corporation	-
Dy123	TEP Corporation	-

## 2.2. REBCO 溶融凝固バルクの作製

### 2.2.1. RE123 およびRE211 の原料粉末の作製

RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO を出発原料として、エタノールによる湿式混合後、RE123 は 900°C, 12 h と 880°C, 12 h の 2 回焼成、RE211 は 850°C, 36 h と 850°C, 84 h の 2 回焼成により合成した。なお、2 回の焼成の間に再粉碎の工程を挟んだ。

一部の RE123 粉末は遊星式ボールミル装置(Fritsch 製 PULVERISETTE 6)を用いて粉碎した(3.3.3 項)。ポッド(Fritsch 製)の材質は ZrO<sub>2</sub>、ボール(ニッカトー製、2 mmφ)の材質は YSZ であった。1 回のボールミルで 5 g の RE123 粉末に対し 15 g のボールを用いた。回転速度は 300 rpm で、5 min 回転させるたびに 5 min 休止し熱の発生を抑えた。

合成した粉末の一部は TEP 株式会社の協力の下、SALD-300V (島津製作所製)を用いたレーザー回折法による粒径分析を行った。

### 2.2.2. 前駆体ペレットの成型

合成した RE123 と RE211 の原料粉末を物質量比で 7 : 3 となるよう秤量し、Pt や Ag<sub>2</sub>O などの添加物とともに十分に乾式混合後、粉末成型機(理研機器製や NPa システム製)を用いて一軸プレス(100 MPa)により前駆体ペレットを得た。Pt と Ag<sub>2</sub>O を添加した理由はそれぞれ 5.1.4 項、7.1 節で述べる。

一部の試料には TEP 株式会社の協力の下、冷間静水圧プレス装置 Dr. CIP (神戸製鋼製)を用いてペレットを高密度化した(第 3 章)。

### 2.2.3. 種結晶の作製

本研究では、作製する RE123 よりも高融点を有する Nd123 単結晶を種結晶として用いた。種結晶として用いる分には大きな単結晶を必要とはしないため、特殊な装置を必要とせず一度に大量の単結晶を得ることができるフラックス法により Nd123 単結晶を育成した。中でも、Nd123 を構成する Ba-Cu-O 系の融液をフラックスとした自己フラックス法を採用した。

作製条件はこれまで当研究室で最適化されたものを用いた<sup>152</sup>。坩堝材には Ba-Cu-O 系の融液に対して不活性である BaZrO<sub>3</sub> を材質とした TEP 製の坩堝を採用した。原料粉末の初期組成は物質量比で Nd : Ba : Cu = 1 : 20 : 30 とした。単結晶育成の熱処理条件は Fig. 2-2 に示す。

まず出発原料として Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO を物質量比で Nd : Ba : Cu = 1 : 20 : 30 となるように秤量し、エタノールを用いた湿式混合後、900°C, 12 h の仮焼成、再粉碎、880°C, 12 h の本焼成を行った。得られた粉末を BaZrO<sub>3</sub> 坩堝に入れ、電気炉で熔融させ、徐冷後デカンテーションにより融液を坩堝から流し出した。単結晶は坩堝内壁に固着しており、機械的に剥がすことで ~2 mm × 2 mm × 0.5 mm<sup>t</sup> の Nd123 単結晶を得た。

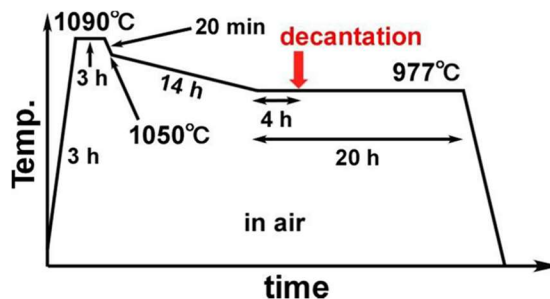


Fig. 2-2 Heat treatment profile for single crystallization of Nd123 crystals.

### 2.2.4. 熔融成長

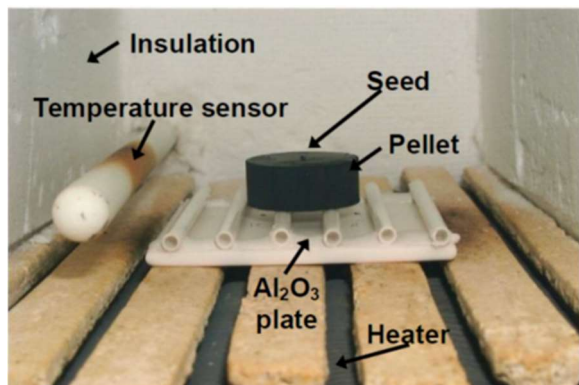


Fig. 2-3 Photo image of precursor pellet set in electric furnace.

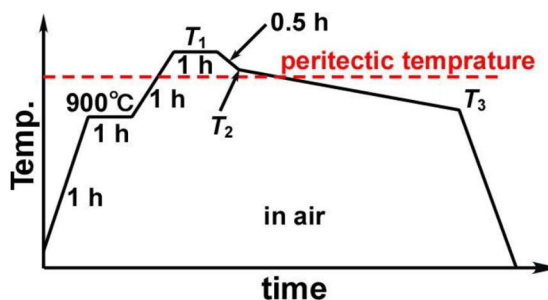


Fig. 2-4 Heat treatment profile for melt-growth of REBCO bulks.

本研究では、特別な機器や技術を必要としない cold-seeding 法を種付け手法に採用した(1.4.1 項参照)。c 軸方向が鉛直方向となるように上面中央に種結晶を置いた前駆体ペレットは、熔融成長過程のペレットと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板との反応を防ぐために Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管を敷いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板の上に載せた。ボックス炉内で底面加熱式ヒーター(Fig. 2-3)を用いて Fig. 2-4 のような条件の大気中での熔融成長を行った。まず 900°C で保持することでペレットを十分に温め、包晶温度以上に加熱して部分熔融状態にした後、徐冷により結晶成長を進めた。

### 2.2.5. バルクの切り出し・研磨

得られた REBCO 溶融凝固バルクは磁化測定や微細組織観察用に $\sim 2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の直方体に切り出した。切断にはダイヤモンド切断砥石を取り付けた精密切断機 IsoMet (Buehler 製)を用いた。本論文では Fig. 2-5 に示すように、動径方向の *a*-growth 領域、鉛直方向の *c*-growth 領域から切り出した試料片の種結晶からの距離をそれぞれ  $L_a, L_c / \text{mm}$  とおく。

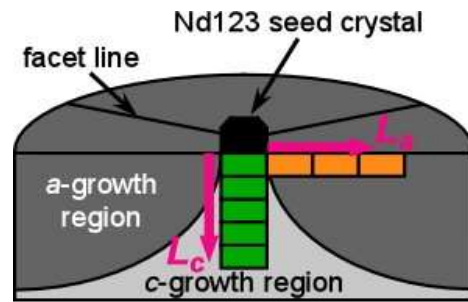


Fig. 2-5 Schematic illustration of bulks showing the positions of specimens for characterization.

捕捉磁場測定用の試料は切り出さず、上面・底面を研磨装置 Metaserv 2000 および研磨紙 CarbiMet 2 240/P280 (いずれも Buehler 製)を用いて研磨した。

### 2.2.6. 酸素気流中でのポストアニール

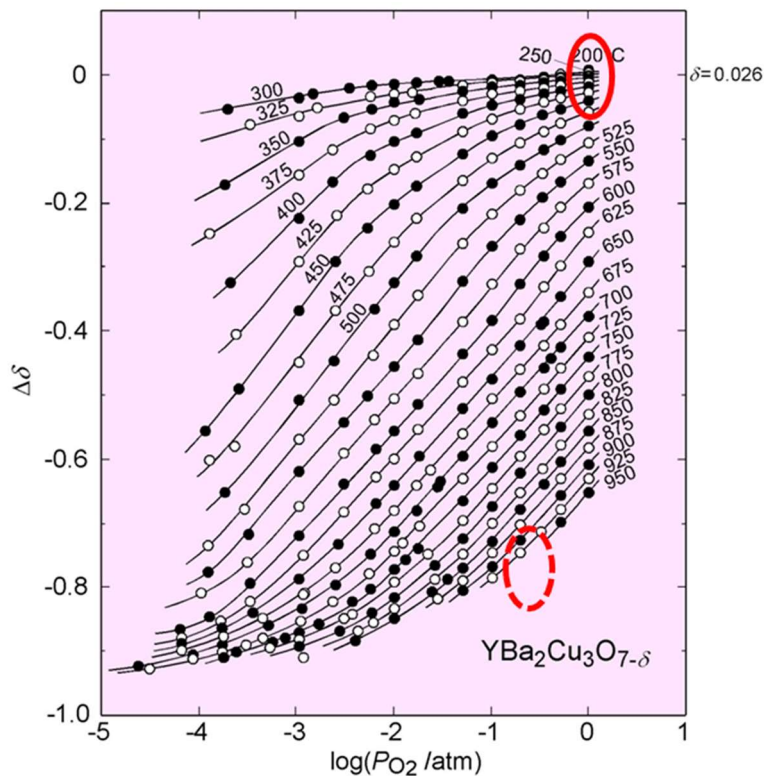


Fig. 2-6 Relationship between temperatures, oxygen pressures  $P_{O_2}$  and oxygen deficiency  $\Delta\delta$ .<sup>153</sup>

1.3.1 項や 1.4.3 項で述べたとおり RE123 における酸素量は超伝導特性を左右する重要な因子である。Fig. 2-6 に例として Y123 の平衡酸素量と温度・酸素分圧の関係を示す<sup>153</sup>。REBCO 溶融凝固バルクの大気中での育成条件は図中の破線で囲んだ領域となる。そのため  $T_c > 90\text{ K}$  の超伝導を達成するためには、実線で囲んだ領域の条件などでポストアニールをする必要がある。本研究では純酸素気流中でポストアニールを行うことで酸素量を制御した。厳密に酸素量を制御するため、アニールした小片試料は銅板上で室温まで急冷した。ただしバルクを切り出さずにアニールする際は、急冷に

よりクラックが発生する恐れがあるため、炉冷により室温まで冷却した。

一部の試料には、熱間静水圧プレス装置 O<sub>2</sub>-Dr. HIP (神戸製鋼製)を用いて、高酸素分圧下でのポストアニールを追加した。HIP 装置の構造上、アニール後は炉冷により室温まで冷却した。

## 2.3. 物性評価・組織観察

### 2.3.1. 微細組織観察・局所組成分析

#### ① 走査型電子顕微鏡による微細組織観察

簡易的な二次電子像観察はリアルサーフェスビュー顕微鏡 VE-7800 (キーエンス製)により行った。微細組織観察に先立ち、試料片の *ab* 面をラッピングフィルムシート (スリーエム製)で研磨した。ラッピングフィルムシートの砥粒は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒度は 12, 3, 1, 0.3 μm のものを順に用いた。

より高倍率での二次電子像観察や反射電子像観察にはショットキー電界放出形走査顕微鏡 JSM-7001F (日本電子製)を用いた。この観察に向けた試料準備では、まず試料片を樹脂埋めし、研磨紙 (三共理化学製)と平行研磨装置 HLA-2 (日本電子製)を用いて *ab* 面を研磨した後、クロスセクションポリッシャ SM-09010 (日本電子製)により CP 研磨を行った。観察直前に観察面を精密エッチング/コーティングシステム PECS Model 682 (日本電子製)を用いてカーボンコーティングをした。また、試料と試料台をカーボンテープで繋ぎ、試料の導電性を保った。

#### ② 透過型電子顕微鏡による微細組織観察

観察に先立ち、試料片の観察面をラッピングフィルムシート (スリーエム製)と平行研磨装置 HLA-2 (日本電子製)を用いて、試料厚が~100 μm になるまで研磨した。砥粒はダイヤモンドおよび Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒度は 9, 3 μm のものを順に用いた。その後、イオンスライサ EM-09100IS (日本電子製)を用いて加速電圧 6.5 kV、イオン核角 2.2°の条件で Ar イオンを照射し、微細な穴が貫通するまでイオン研磨処理を行った。観察は透過電子顕微鏡 JEM-2010HC もしくは JEM-2010F (日本電子製)を用いて行った。

#### ③ 局所組成分析

上述の SEM や TEM に附属した EDX、もしくは、WDX が附属した電子線マイクロアナライザー (EPMA) JXA-8200S (日本電子製)を用いて行った。

#### ④ 画像解析

REBCO バルクの母相に分散した RE211 粒子や残存したボイドなどの平均粒径や体積分率は、画像処理ソフトウェア Image J<sup>154,155</sup>を用いて画像イメージング法により算出した。

### 2.3.2. 粉末 X 線回折・格子定数精密化

#### ① 粉末 X 線回折

相同定は試料水平型多目的 X 線回折装置(XRD) Ultima IV (リガク製)を用いた粉末 X 線回折により行った。ガラス板への粉末の接着には揮発性の高いコロジオン溶液を用いた。X 線源には Cu の  $K\alpha$  線を用い、連続スキャン法により測定した。スキャンスピードは  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  もしくは  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  とした。

#### ② 格子定数精密化

RE123 相の格子定数精密化は Si を標準物質として用いた内部標準法により行った。非線形最小二乗法による算出はフリーのソフトウェア CellRef を使用した<sup>156</sup>。算出には RE123 の  $(h k l) = (1 1 3), (0 0 6), (1 1 6), (2 1 3), (0 2 6)$  および Si の  $(2 2 0), (3 1 1), (3 3 1)$  のピークを用いた。

### 2.3.3. 磁化測定

本研究の磁化測定は、超伝導量子干渉計(SQUID) MPMS XL (Quantum Design 製)を用いて 5 T までの磁場下で行った。また 15 T までの磁化測定には、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの協力の下、試料振動型磁力計 VSM を用いた<sup>157</sup>。測定は試料の  $c$  軸方向に磁場を印加して行った。

#### ① 磁化率の温度依存性の測定

試料を冷却後、 $c$  軸に平行に 10 Oe の磁場を印加し、 $0.3 - 0.5 \text{ K / min}$  で昇温しながら  $0.05 - 0.10 \text{ K}$  間隔で磁化を測定した。その磁化を規格化することで磁化率  $\chi$  の温度依存性を得た。本研究では  $\chi$  が 1% 低下した温度を  $T_c^{\text{onset}}$  と定義した。

#### ② 磁化の磁場依存性の測定・ $J_c$ の算出

増磁・減磁過程を経て、得られた磁化ヒステリシス曲線の幅から、拡張 Bean モデル<sup>158</sup>の以下の式から  $J_c / \text{A cm}^{-2}$  を算出した。

$$J_c = \frac{20 \Delta M}{a(1 - a/3b)}$$

ここで  $\Delta M / \text{emu cm}^{-3}$  は試料単位体積あたりの磁化ヒステリシスの幅、 $a, b / \text{cm}$  は印加磁場に垂直な面の辺の長さ ( $a < b$ ) である。

#### ③ 磁化緩和の測定

磁束クリープのふるまいを評価するために SQUID を用いて磁化緩和を測定した。詳細は 3.3.3 項に記す。

### 2.3.4. 捕捉磁場測定

鉄道総合技術研究所の協力の下、ヘリウムフリー超伝導マグネット(住友重機械工業製)を用いた磁場中冷却法によりバルクを着磁し、捕捉磁場を測定した。詳細は 7.4.1 項で記述する。



## 第3章

## 前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善

バルク内に残存したボイドの密度やバルクの臨界電流特性に対する前駆体ペレット高密度化の影響を系統的に評価した。微細な RE123 原料粉末の使用やペレットへの等方圧プレスにより、結晶成長後のバルク内部のボイドが低減し、その結果特に第 2 ピークが現れる磁場より低磁場において  $J_c$  が向上することが明らかとなった。

## 3.1. 背景

## 3.1.1. REBCO バルクの機械的強度

セラミックスである REBCO バルク体の引張強度は比較的小さく、例えば YBCO バルクは  $ab$  面方向で  $\sim 25$  MPa であると推測される<sup>159</sup>。バルクに磁場を捕捉させると、捕捉磁場とバルク内部を流れる電流が相互作用し、Fig. 3-1 のようにバルクの外側に向かって大きな Lorentz 力が働く。この力により、バルク内部のクラックやボイドを起点としてバルクの破壊が起こる場合がある。そのため高捕捉磁場特性を有する超伝導バルク磁石の実現のためには、バルクの機械的強度の改善も重要となる。

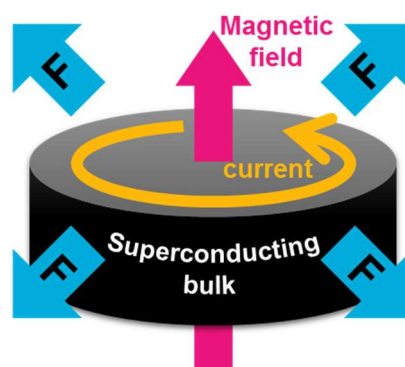


Fig. 3-1 Lorentz force applying to superconducting bulks.

## 3.1.2. REBCO バルク内の残存ボイド

REBCO 熔融凝固バルクでは Fig. 3-2 のように内部にボイドの残存が見られる。このボイドは、前駆体ペレット内部に残存した窒素やアルゴンなどの不活性ガスや、RE123 相の分解の際に生じた酸素が原因で生じる<sup>160</sup>。バルクに高磁場を捕捉させた際にボイドは破壊の起点となりやすいため、その消滅や減少に向けた方法が研究されてきた。

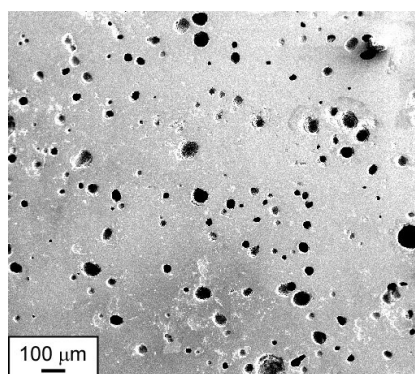


Fig. 3-2 Secondary electron image of polished  $ab$ -surface for YBCO melt-textured bulk.

その一つの手法が 1.4.1 項で述べた Infiltration Growth (IG)法である。RE211 相ペレットと Ba-Cu-O 系ペレットを重ね、液相を RE211 相ペレットに浸透させたのちに結晶成長させることで、バルク内に残存するボイドが減少することが知られている。Namburi らは IG 法で作製した YBCO バルクについて、Y211 相ペレ

ットへの一軸プレスの効果を経験している<sup>161</sup>。その報告では、最適化した条件(460 MPaでのプレスおよび950°C, 4 hの前焼成)で用意したY211ペレットを用いて作製したバルクは77 Kにおいて高磁場まで高い $J_c$  (6.5 Tで $\sim 10^3$  A cm<sup>-2</sup>)を維持したことを述べている。

IG法以外にも、Ag添加、熱処理後の樹脂含浸<sup>162</sup>、純酸素雰囲気下での前熱処理や結晶育成<sup>163,164,165</sup>がボイド低減に有効である。しかし純酸素雰囲気下での高温熱処理はRE123相のREのBaサイトへの部分固溶を促進させ、 $T_c$ や $J_c$ を低下させる要因となる。そこで当研究室の杵村らは低圧純酸素雰囲気下( $P_{O_2} \sim 1$  kPa)でのYBCOバルク育成を試み、ボイドの低減とY/Ba固溶抑制を同時に達成させることに成功した<sup>166</sup>。この手法で育成したYBCOバルクの $ac$ 研磨面をFig. 3-3に示す。低圧純酸素雰囲気下育成により残存ボイドが明らかに低減した。77 Kにおける $J_c$ の磁場依存性(Fig. 3-4)からは、 $J_c$ の第2ピークより低磁場の $J_c$ が大きく向上したことが分かる。杵村はこの $J_c$ の向上をY/Ba固溶の抑制が達成されたためと結論付けた。この磁場領域の $J_c$ 特性改善は、高捕捉磁場特性を有するバルクの実現のために重要であると言える。

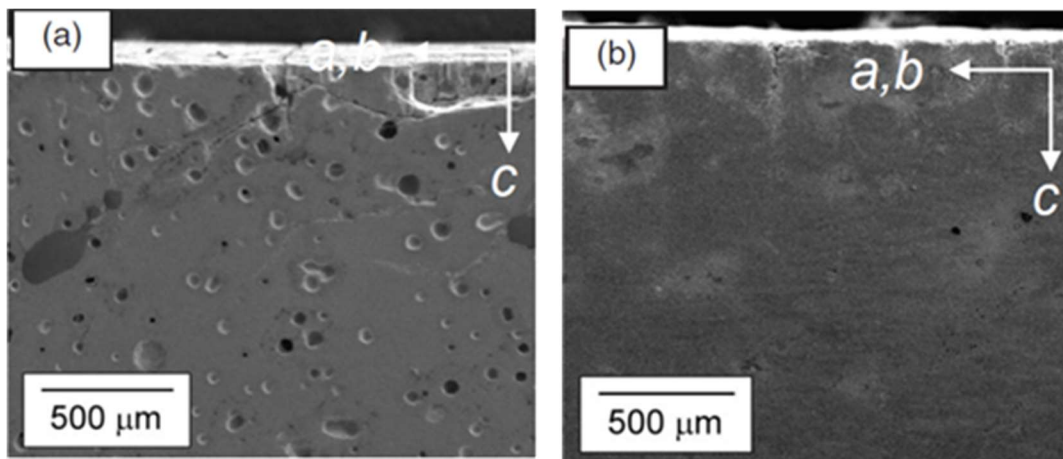


Fig. 3-3 Secondary electron images of polished  $ac$ -surfaces for YBCO bulks melt-textured in air (a) and under pure oxygen atmosphere with a low pressure of  $\sim 1$  kPa (b)<sup>166</sup>.

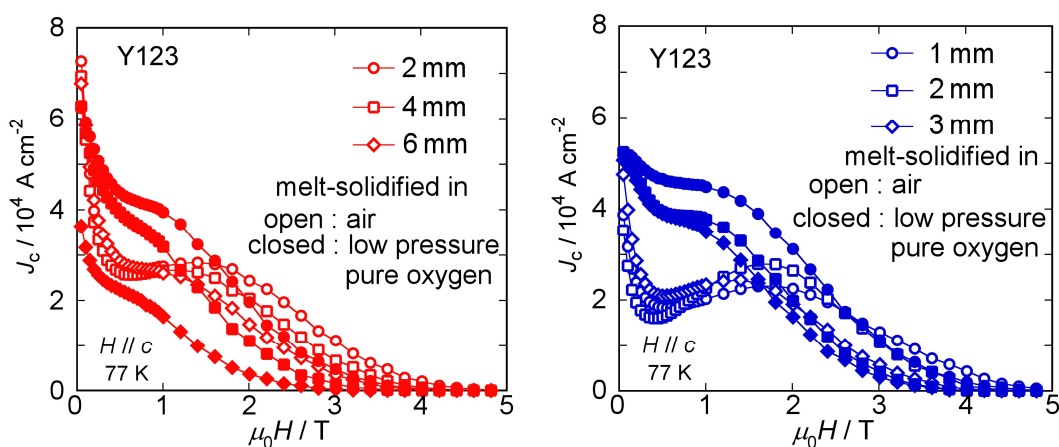


Fig. 3-4 Magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K for YBCO bulks melt-textured in air and under pure oxygen atmosphere with a low pressure;  $a$ -growth region (left) and  $c$ -growth region (right)<sup>166</sup>.

### 3.1.3. 機械的強度向上による捕捉磁場の向上

捕捉磁場の最高記録は、その間にホール素子を挟んで積層させた2つのバルクを着磁させる研究から達成されてきた。FuchsらはAgを10 wt%添加しステンレスで包むことで機械的強度を向上させたYBCOバルク(26 mm $\phi$ )で、22.5 Kにおいて14.35 Tの捕捉磁場を達成した<sup>167</sup>。Tomitaらは樹脂含浸によりボイドやクラックを埋め、炭素繊維で包み、熱伝導を良好にするためにAl線を挿入したYBCOバルク(26.5 mm $\phi$ )において、29 Kで17.24 Tの捕捉磁場を達成した(Fig. 3-5)<sup>162</sup>。Durrellらは形状記憶ステンレスリングで補強したAg添加GdBCOバルク(24.15 mm $\phi$ )に26 Kで17.6 Tを捕捉させることに成功した(Fig. 3-6)<sup>168</sup>。このDurrellらが達成した捕捉磁場が現在の世界記録である。

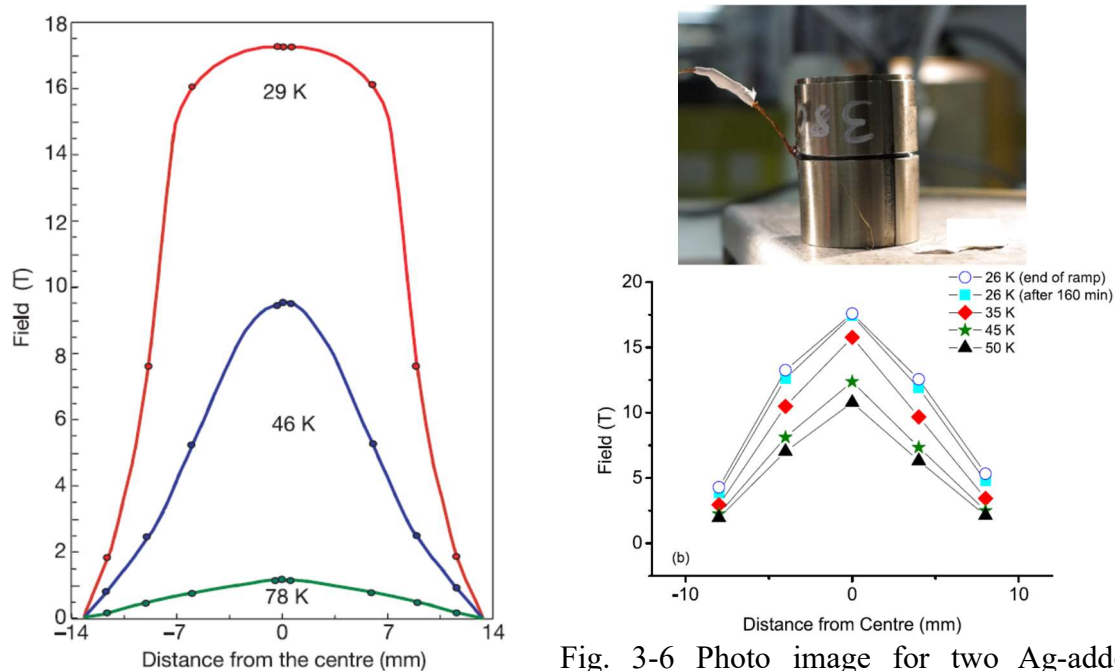


Fig. 3-5 Trapped field distributions at 29, 46 and 78 K between two YBCO bulks (26.5 mm $\phi$ ) with carbon fiber wrapping, resin impregnation and embedded Al<sup>162</sup>.

Fig. 3-6 Photo image for two Ag-added GdBCO bulks (24.15 mm $\phi$ ) reinforced with shrink-fit stainless steel (top) and trapped field distributions at 26, 35, 45 and 50 K between them (bottom)<sup>168</sup>.

### 3.1.4. RE123 原料粉末の微細化

REBCO 溶融凝固バルクの高 $J_c$ 化に向けては、第5章で述べるように、最終組織のRE211析出物の微細化が盛んに研究されてきた。その手法の一つが、ボールミルや低温焼成により初期のRE211原料粉末を微細化することである。一方で、初期のRE123原料粉末の微細化の効果については、これまでほとんど研究されていない。数少ない研究の一つであるThomaらの報告では、粒径が異なる2種類のY123原料粉末(それぞれ平均粒径2.70, 6.39  $\mu\text{m}$ )を用いて20 mm $\phi$ (結晶成長後)のYBCOバルクを作製したところ77 Kでの捕捉磁場の値には大きな違いは見られなかったことを述べている<sup>169</sup>。しかしY211原料の微細化と比較すると確かに捕捉磁場向上の幅は小さいものの、この報告での捕捉磁場の値は例えば0.54  $\rightarrow$  0.61 Tなど、Y123原料粉末の微細化による捕捉磁場向上は見受けられる。

## 3.2. 目的と方針

本研究では REBCO 溶融凝固バルクにおける残存ボイドの密度や臨界電流特性に対する前駆体ペレットの高密度化の効果を評価することを目的とした。粒径の異なる RE123 原料粉末を用いたり、異なる圧で冷間等方圧プレス(CIP)を行ったりすることで、さまざまな充填密度の前駆体ペレットを用意し、REBCO 溶融凝固バルクを作製・評価した。微細な RE123 原料粉末は TEP 株式会社で作製したものを使用した。

## 3.3. YBCO バルクでの評価

### 3.3.1. 実験方法

2 種類の Y123 原料粉末(Y123-A, Y123-B)の作製条件およびその二次電子像を Fig. 3-7 に示す。TEP 株式会社で作製した Y123-B は、Y123-A よりも高温で合成した後、ボールミルにより微細化された。二次電子像から分かる通り、Y123-B は Y123-A より微細であり、平板状の粒も観察された。SALD-300V(島津製作所製)を用いたレーザー回折法による粒径分析の結果、平均粒径は Y123-A が  $4.58 \mu\text{m}$ 、Y123-B が  $0.71 \mu\text{m}$  であった。本研究の実験手法を Fig. 3-8 に、YBCO バルクの育成条件を Fig. 3-9 に、試料片の切り出し位置を Fig. 3-10 に示す。*a*-growth 領域、*c*-growth 領域それぞれから切り出した試料片の種結晶からの距離を  $L_a$ ,  $L_c / \text{mm}$  とおく。各ペレットは Y123, Y211, Pt の混合粉末 9.0 g を 100 MPa で一軸プレスすることで  $20 \text{ mm}\phi$  に成型した。一部のペレットは、Dr. CIP(神戸製鋼製)で 200 もしくは 300 MPa の CIP をさらに行った。原料および CIP 圧を変えることで 6 種類の試料を作製した。ボイドの大きさや密度の分析は二次電子像について画像解析ソフト Image J<sup>154</sup> を用いて行った。ここでは、強磁場応用に向けて高特性化が重要となる *c*-growth 領域の組織や特性を中心に報告する。

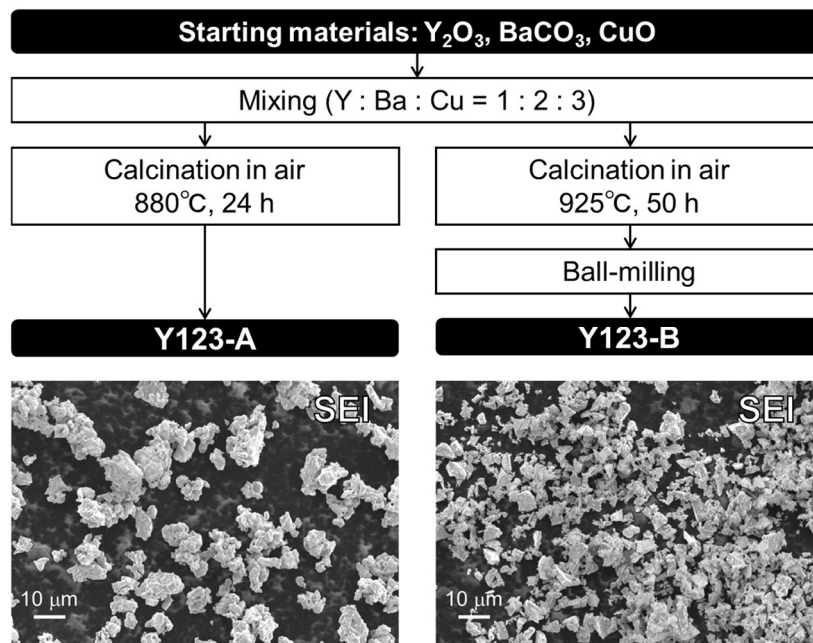


Fig. 3-7 Experimental procedure for preparation of Y123 powders and their secondary electron images; Y123-A (a) and Y123-B (b).

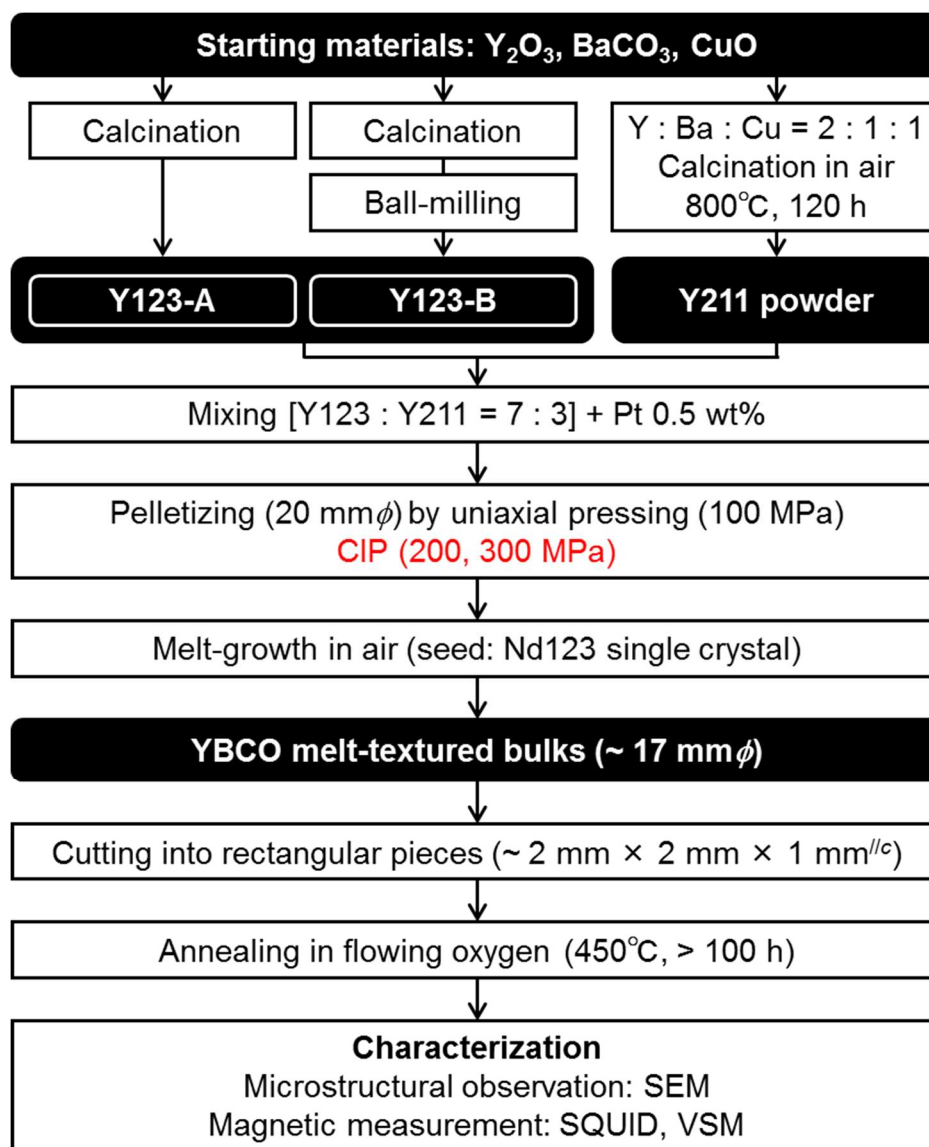


Fig. 3-8 Experimental procedure for this study.

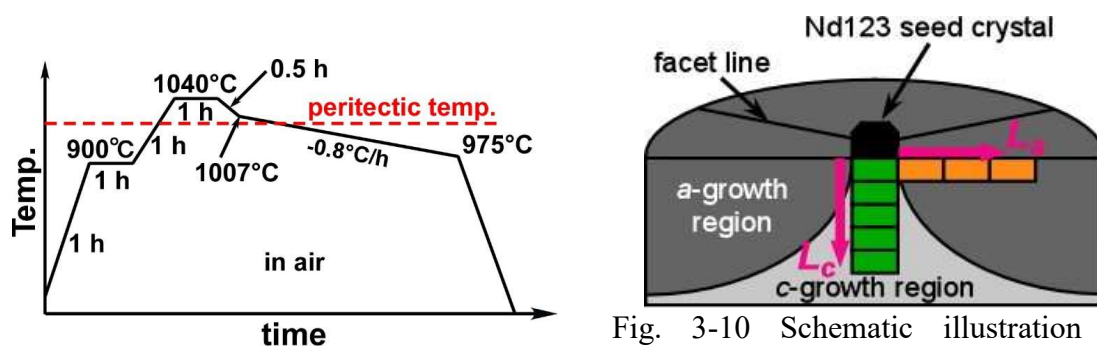


Fig. 3-9 Heat treatment profile for melt-growth of YBCO melt-textured bulks.

Fig. 3-10 Schematic illustration of specimens cut from *a*- or *c*-growth regions of YBCO melt-textured bulks.

### 3.3.2. バルクのサイズと微細組織の変化

Fig. 3-11 に作製した 6 種類の試料の上面の写真を、Table 3-1 に試料番号、Y123 原料粉末、CIP の圧力、前駆体ペレットと熔融成長後のバルクのサイズを記す。全ての条件でシングルドメインのバルクの育成に成功した。前駆体ペレットでは、微細な Y123-B を用いることで主に厚さ方向の、高压の CIP により主に径方向の収縮が見られた。またその大小関係は熔融成長後も維持された。

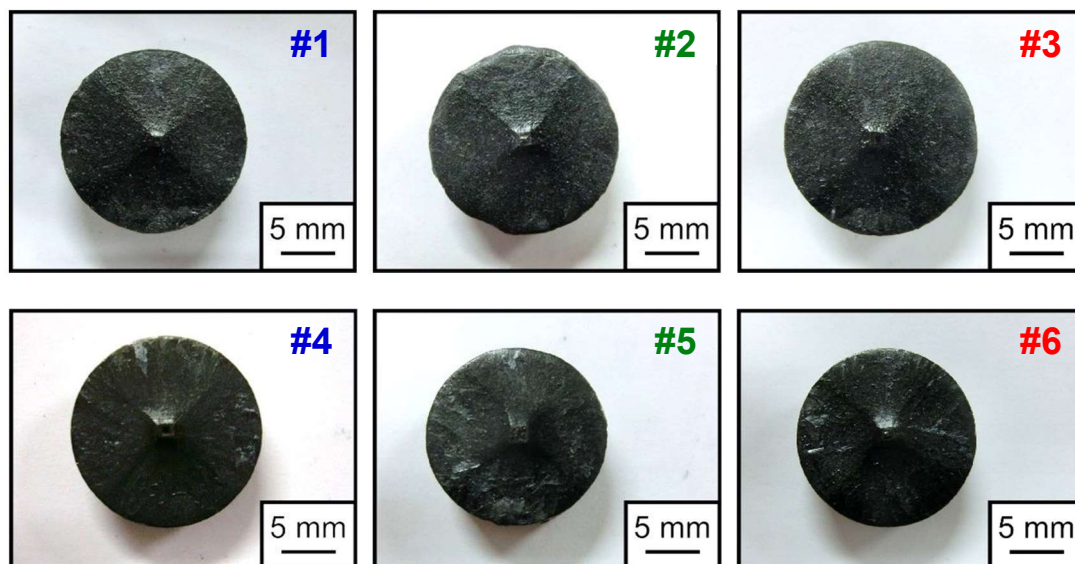


Fig. 3-11 Top views for YBCO melt-textured bulks of #1 – #6.

Table 3-1 Starting Y123 powder, CIP pressure for YBCO precursors and sizes of disks before/after melt-growth in this study.

Sample No.	Y123 powder	CIP pressure / MPa	Size of disk					
			before heat treatment			after melt-growth		
			Diameter / mm	Thickness / mm	Volume / cm <sup>3</sup>	Diameter / mm	Thickness / mm	Volume / cm <sup>3</sup>
#1	Y123 -A	-	20.0	8.2	2.6	17.0	6.8	1.5
#2		200	19.1	7.9	2.3	16.8	6.7	1.5
#3		300	18.8	7.7	2.1	16.8	6.7	1.5
#4	Y123 -B	-	20.0	7.8	2.5	17.1	6.2	1.4
#5		200	18.9	7.9	2.2	17.0	6.2	1.4
#6		300	18.8	7.5	2.1	16.9	6.1	1.4

Fig. 3-12 に  $L_c = 1$  mm の位置から切り出した試料片の  $ab$  研磨面の二次電子像を示す。楕円近似した際に長径が $\sim 10^2$   $\mu\text{m}$  である大きなボイドはほとんど観察されなかった。この領域は表面近傍であるため、ボイドの原因となる気体が、Y123 相が熔融成長する間に液相から逃げ出しやすいためであると説明できる。ボイドの数は少ないものの、その中で比較すると、微細粉末である Y123-B から作製した #4, #5, #6 は #1, #2, #3 よりも残存したボイドの数が少ないように見受けられた。

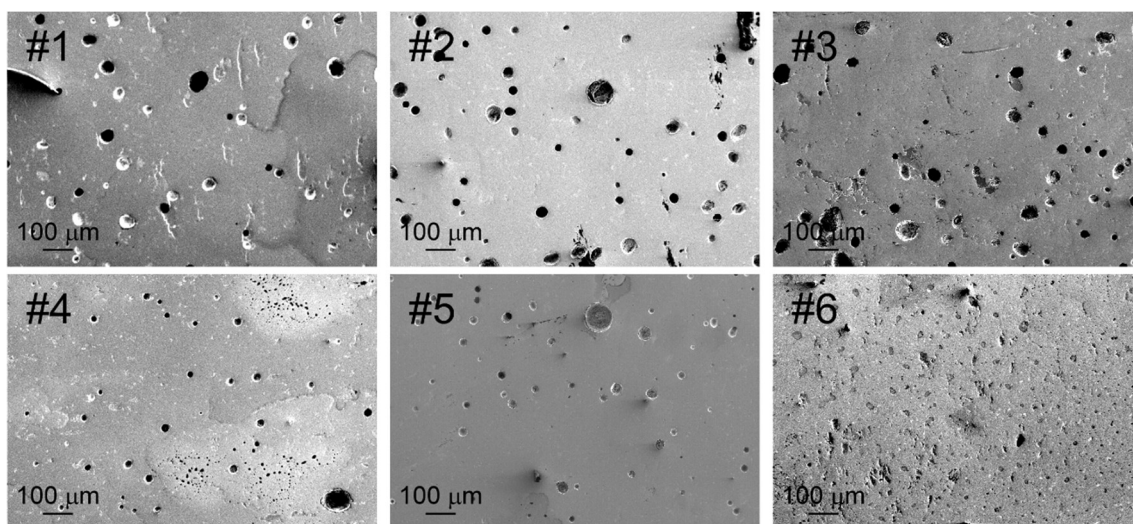


Fig. 3-12 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 1$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

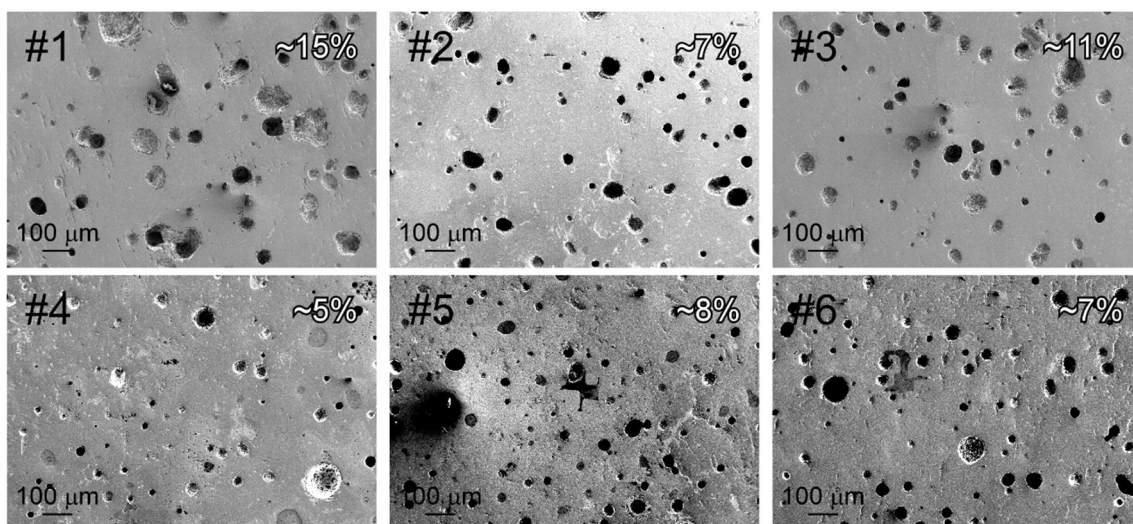


Fig. 3-13 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 3$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6. Area fractions of voids are shown in each image.

一方、Fig. 3-13 に示した  $L_c = 3$  mm の位置から切り出した試料片では、いずれの試料でも  $L_c = 1$  mm よりボイドの残存が目立った。その中で比較すると、前述したバルクのサイズ変化からも予想できるように、微細粉末である Y123-B の使用や CIP の導入により大きなボイドの数が減少したことが分かる。Fig. 3-13 には各試料の *ab* 研磨面の二次電子像におけるボイドの断面積の割合も記載している。その割合も微細粉末である Y123-B の使用や CIP により低下した。Fig. 3-14 はボイドの断面積の相対度数のヒストグラムである。CIP を行わず Y123-A から作製した #1 では、 $2 \times 10^4 \mu\text{m}^2$  以上の断面積を有する大きなボイドが見られた一方で、微細な Y123-B から作製した #4, #5, #6 ではそのような大きなボイドは観察されず、 $1 \times 10^3 \mu\text{m}^2$  以下の小さなものが 70% 以上を占めた。ボイドの少ない REBCO バルクはボイドの多いものと比較して機械的強度が優れているという報告があるが<sup>170,171</sup>、それを踏まえると #4, #5, #6 は #1 よりも高強度であることが期待できる。

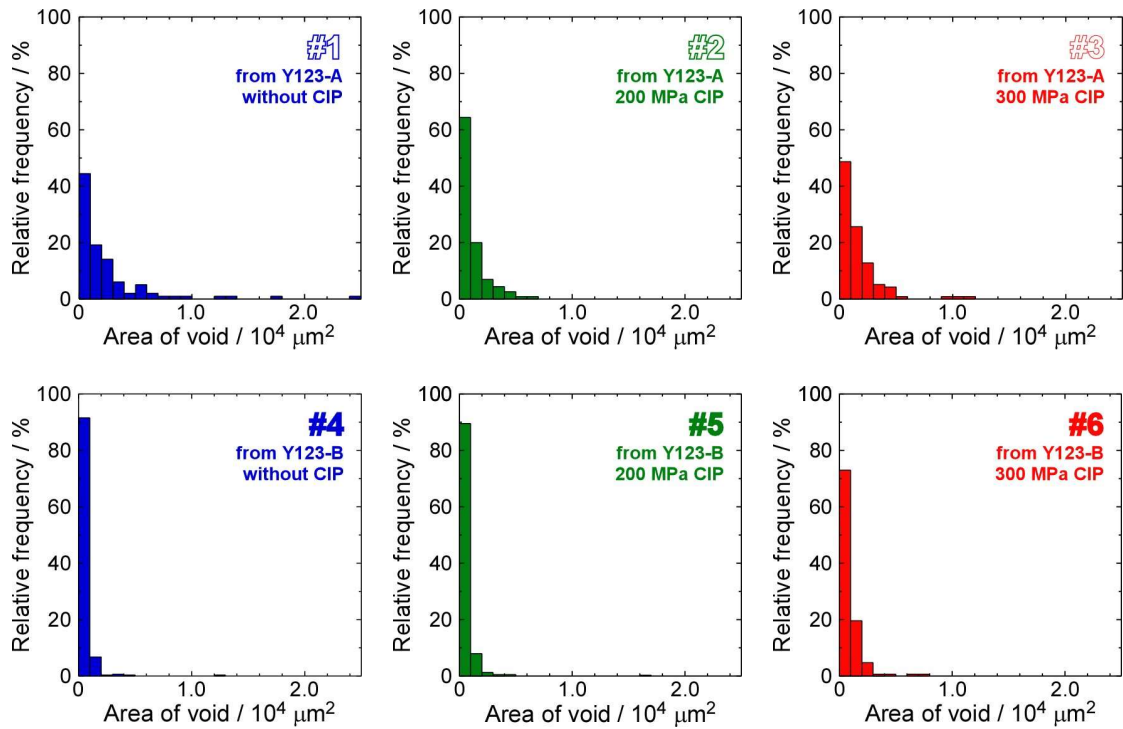


Fig. 3-14 Distributions of cross-sectional area of voids for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 3$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

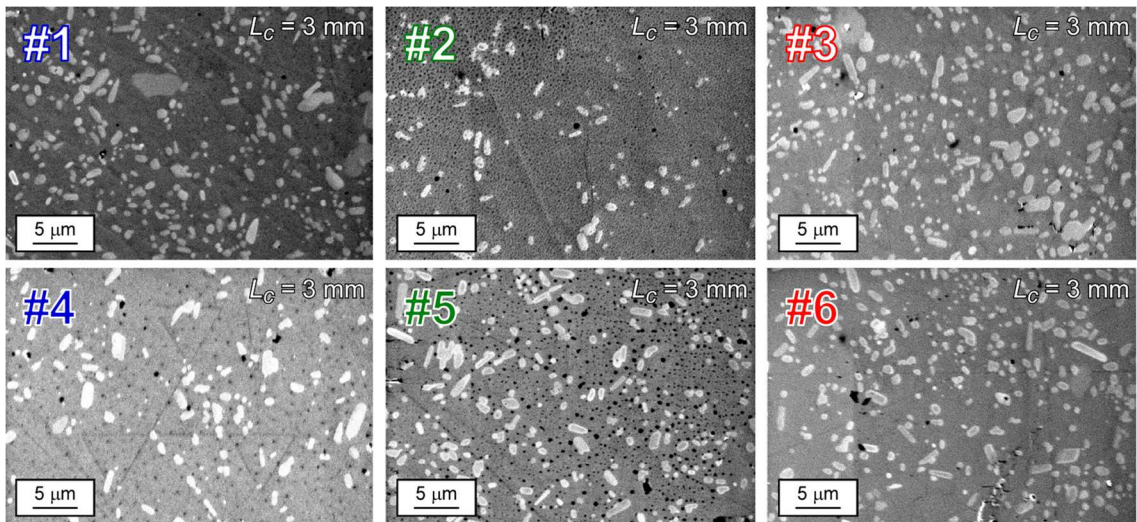


Fig. 3-15 Secondary electron images with high magnification for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 3$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

また、Y123 超伝導母相中に分散した Y211 非超伝導相の析出物のサイズや分布は Fig. 3-15 に示した  $L_c = 3$  mm での二次電子像で分かるように、各試料の同じ位置から切り出した試料片の間では大きな違いは見られなかった。



## 3.3.3. 磁化特性の変化

Fig. 3-16 に示すように、#1–#6 の  $L_c = 1, 3$  mm から切り出した全ての試料片が鋭い超伝導転移を示した。 $T_c^{\text{onset}}$  は  $L_c = 1$  mm の位置では  $91.9 - 92.2$  K、 $L_c = 3$  mm の位置では  $92.0 - 92.3$  K であった。 $L_c = 3$  mm の試料片の方が、 $T_c$  のばらつきが  $L_c = 1$  mm のものよりもやや大きく、Y123-B から作製したバルクから切り出した試料片の方が Y123-A からのものよりも高い  $T_c$  を示した。

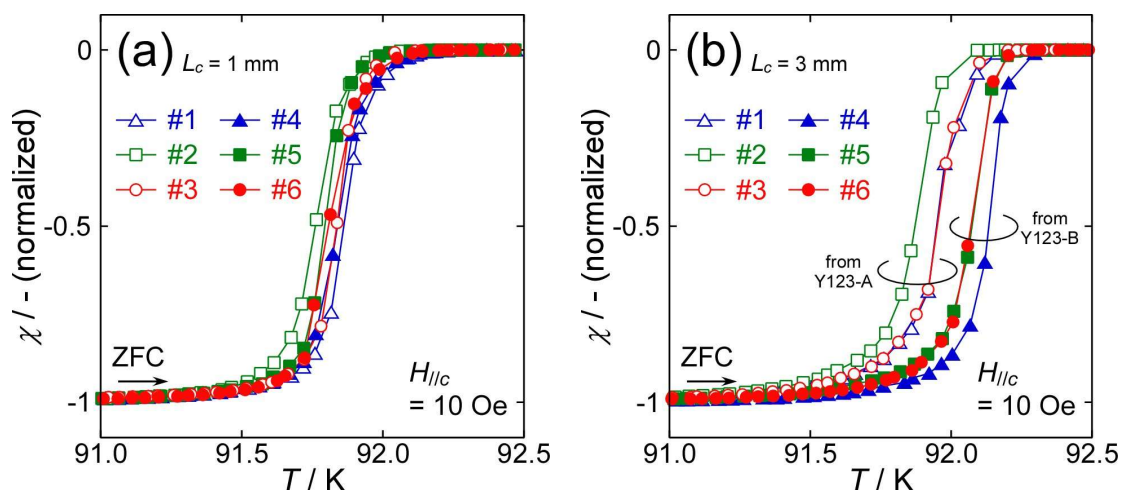


Fig. 3-16 Temperature dependences of magnetization for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of #1–#6.

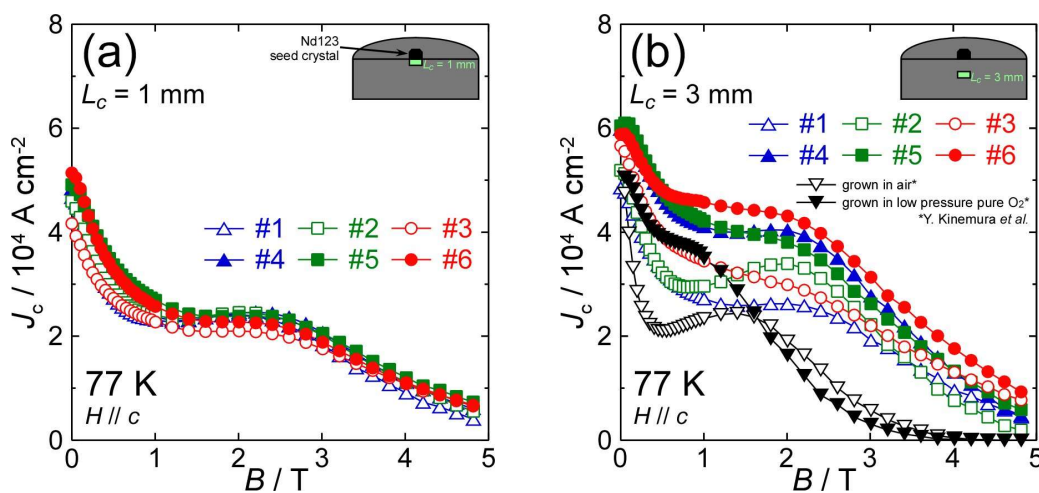


Fig. 3-17  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of #1–#6. Open and closed black reverse triangle symbols in (b) represent the samples melt-solidified in air and in low-pressure pure oxygen atmosphere, respectively, in Kinemura's study<sup>166</sup>.

Fig. 3-17 に  $L_c = 1, 3$  mm の試料片の 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。 $L_c = 1$  mm ではいずれの試料も 0–5 T の全磁場領域で同様の  $J_c$  を示した。一方、 $L_c = 3$  mm での  $J_c$  は  $L_c = 1$  mm のものよりも高い値となった。これは種結晶として用いた Nd123 単結晶からの Nd の拡散が  $L_c = 3$  mm の方が小さかったためであると考えられる。ま

た、 $L_c = 3 \text{ mm}$  の試料片は  $L_c = 1 \text{ mm}$  のものと異なり、初期の前駆体ペレットの違いにより  $J_c$  特性に顕著な違いが見られた。微細な Y123 原料粉末の使用や CIP により、特に 2 T 以下の低磁場の  $J_c$  が向上した。例えば、微細粉末である Y123-B を用いて 300 MPa の CIP を行った前駆体ペレットから作製した #6 は、77 K, 2 T で  $\sim 4.3 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  という高い  $J_c$  を示した。このような  $J_c$  向上は背景で述べた過去の当研究室の、低圧純酸素雰囲気下で育成した YBCO バルクでの結果と同様の結果である (Fig. 3-17 (b) の黒の下向き三角形シンボル)。

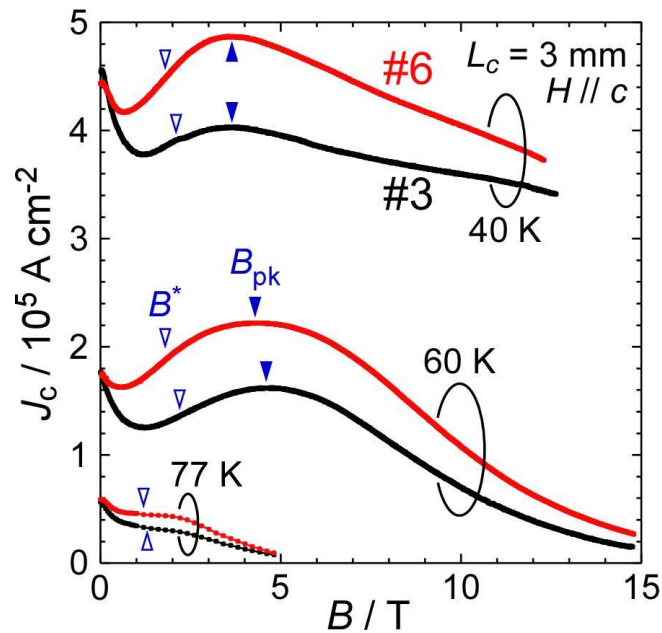


Fig. 3-18  $J_c$ - $B$  curves, measured at IMR of Thoku Univ., at 40 and 60 K for sample pieces cut from  $L = 3 \text{ mm}$  of #3 and #6.  $B^*$  was defined by a peak in the field derivative  $dJ_c/dB$  and  $B_{pk}$  was defined by a peak in the  $J_c$ - $B$  curves.

異なる Y123 原料粉末を用い 300 MPa の CIP を行った前駆体ペレットから作製した #3 と #6 の  $L_c = 3 \text{ mm}$  の位置から切り出した試料片について、VSM (40, 60 K) および SQUID (77 K) での磁化測定から評価した  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 3-18 に示す。Y123-B から作製した #6 は、Y123-A から作製した #3 よりも高磁場まで高い  $J_c$  を維持した。#6 の  $J_c$  の値は 60 K, 4 T で  $\sim 2.2 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ 、40 K, 4 T で  $\sim 4.9 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$  であった。特徴的な磁場の値である  $B^*$  ( $J_c$  の磁場微分  $dJ_c/dB$  が極大をとる磁場) と  $B_{pk}$  ( $J_c$  が極大をとる磁場) も Fig. 3-18 では指摘している。 $B^*$  の値は #6 の方が #3 よりも小さかった。

$J_c$  特性の違いは  $L_c = 1 \text{ mm}$  の試料片では小さかった一方で、 $L_c = 3 \text{ mm}$  では顕著に観測された。以上の結果から、バルク内のボイドの分布が磁化特性に影響している可能性が考えられる。もしこの  $J_c$  向上が、ボイドの低減により超伝導電流が流れることのできる断面積が単に増加したためであるとすると、 $J_c$  は全磁場領域で同じ割合だけ向上したはずである。しかし Fig. 3-17 (b) から分かるように、ゼロ磁場近傍や 4 T 以上の高磁場で  $J_c$  に大きな変化はなく、 $B_{pk}$  よりも低磁場で特に  $J_c$  が向上した。その理由として考えられる以下の 3 点を追加実験を通して考察した。

- ① Y123 原料粉末の構成相の違い
- ② 酸素欠損由来のピンニングセンターの分布の変化
- ③ 欠陥密度の変化

① Y123 原料粉末の構成相の違い

Y123-A と TEP 株式会社が作製した Y123-B は、焼成温度が異なるため構成相に違いが生じ、そのために  $J_c$  特性の変化が引き起こされた可能性が考えられる。Fig. 3-19 に Y123-A と Y123-B の粉末 XRD パターンを示す。いずれも Y123 相が主相であったが、Y123-A では  $\text{BaCuO}_2$ 、Y123-B では  $\text{BaCO}_3$  が少量残存していた。

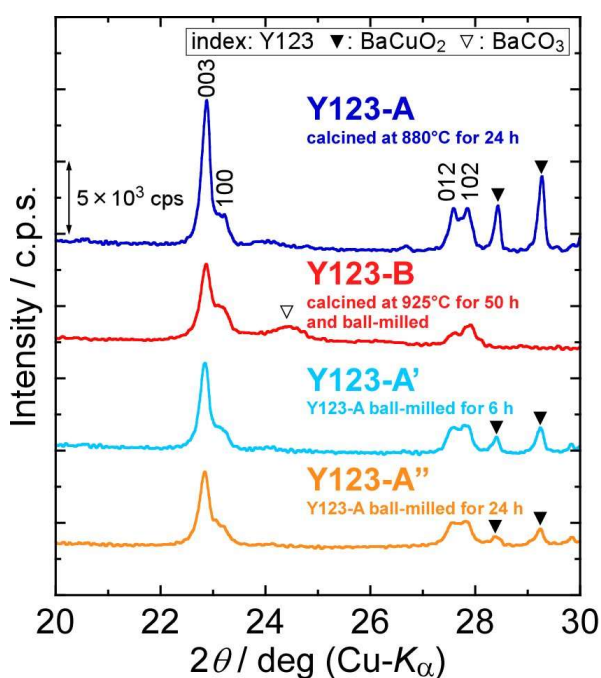


Fig. 3-19 Powder x-ray diffraction patterns for the starting powders Y123-A, Y123-B, Y123-A' and Y123-A''.

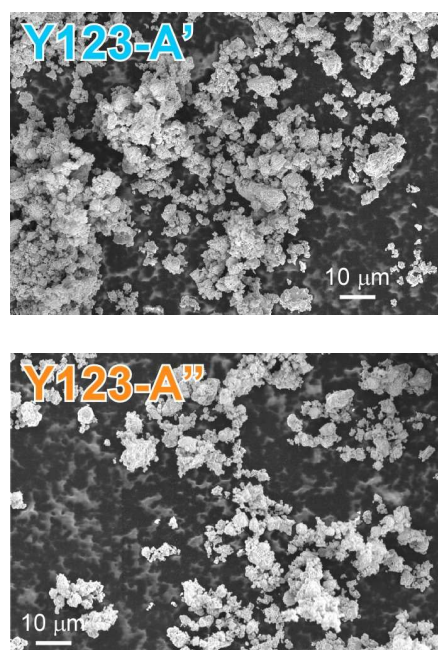


Fig. 3-20 Secondary electron images for Y123-A' (top) and Y123-A'' (bottom).

例えば  $\text{BaCO}_3$  が原料に残存していると、最終的に Y123 相に炭素が固溶する可能性を否定することができない。炭素は Y123 の Cu-O 鎖の Cu サイトを  $\text{CO}_3^{2-}$  の形で置換し<sup>172</sup>、Y123 結晶のキャリアドープ状態に変化をもたらすことが知られている<sup>173</sup>。

そこで Y123 原料粉末の構成相によらずに粉末微細化の効果を調べるため、Y123-A を粉砕して用意した Y123-A' および Y123-A'' から YBCO バルク #7, #8 を作製し、#1 と特性を比較した。Y123-A' および Y123-A'' は、Y123-A を 300 rpm でそれぞれ 6, 24 h、YSZ ボールを用いた遊星式ボールミルで粉砕することで用意した。平均粒径は Y123-A が 4.58  $\mu\text{m}$ 、Y123-A' が 2.49  $\mu\text{m}$ 、Y123-A'' が 2.14  $\mu\text{m}$  であり、長時間のボールミルにより縮小した。Y123-A' および Y123-A'' の二次電子像を Fig. 3-20 に示す。#7, #8 は #1 と同様の条件で作製し、いずれもシングルドメイン化に成功した。

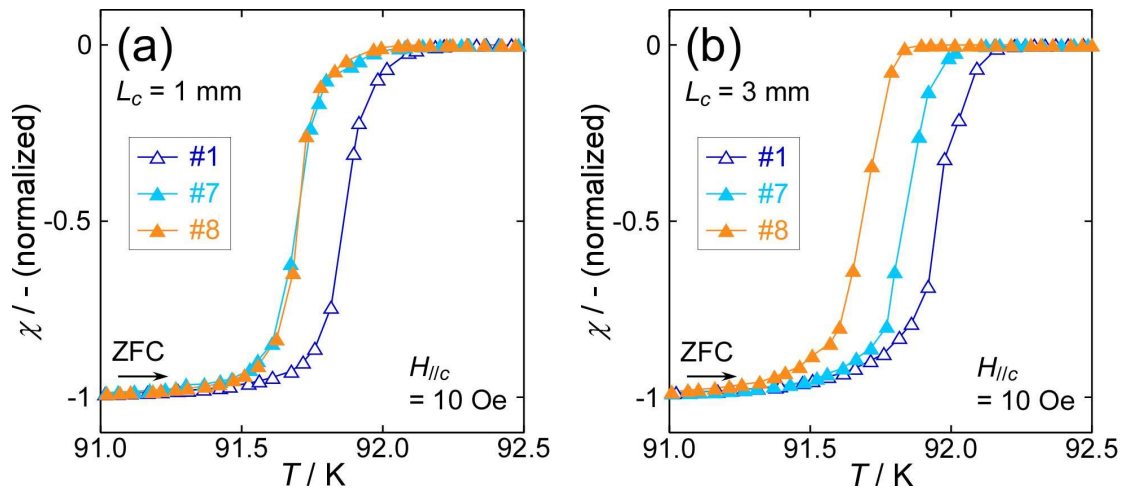


Fig. 3-21 Temperature dependences of magnetization for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of #1, #7 and #8.

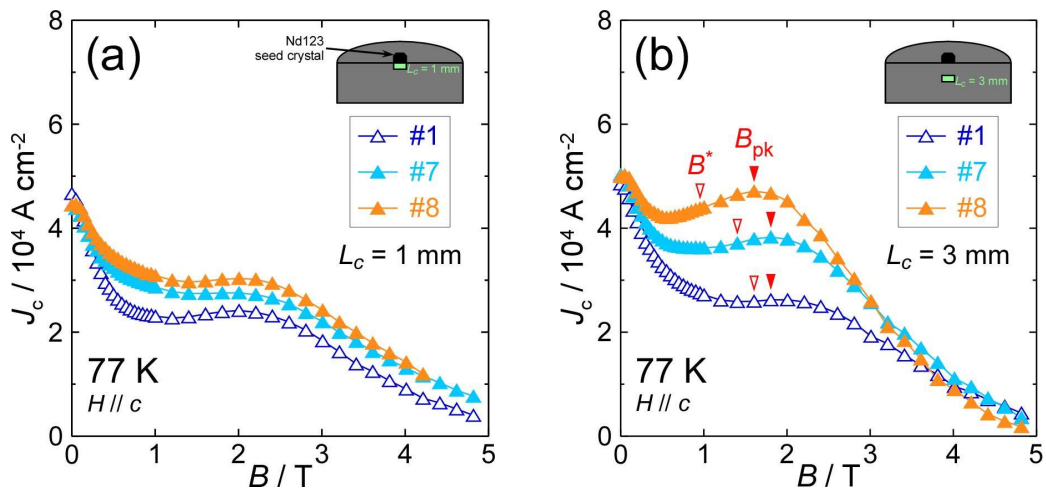


Fig. 3-22  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of #1, #7 and #8.  $B^*$  was defined by a peak in the field derivative  $dJ_c/dB$  and  $B_{pk}$  was defined by a peak in the  $J_c$ - $B$  curves.

#1, #7, #8 の  $L_c = 1, 3$  mm の位置から切り出した試料片について、Fig. 3-21 に磁化率の温度依存性を、Fig. 3-22 に 77 K での  $J_c$  の磁場依存性を示す。全ての試料片がシャープな超伝導転移を示した。また  $L_c = 3$  mm の位置における 77 K での  $J_c$  は、初期の Y123 原料粉末の粒径が微細になるほど、特に  $B_{pk}$  以下の磁場領域において向上した。これは前述の #1 - #6 での比較と同様の傾向である。以上より、Y123-B の使用による  $J_c$  向上は Y123 原料粉末の構成相の違いによるものではないこと、また、Y123 原料粉末の微細化がバルク内部の  $J_c$  特性改善に有効であることが明らかとなった。

## ② 酸素欠損由来のピンニングセンターの分布の変化

酸素気流中でのポストアニールによる酸素量制御の際は、バルク内に残存したボイドが酸素の拡散経路となりうる。そのため、ボイドのサイズや分布を変化させたこと

により最適な酸素アニール温度が変化し、それによる酸素欠損由来のピンニングセンターの分布の変化が  $J_c$  特性に影響した可能性が考えられる。このことを考察するため、熱間等方圧プレス(HIP)により過剰に酸素アニールを行いオーバードープ状態とした試料を評価した。ここでは#1 と#4 の  $L_c = 3$  mm の位置から切り出した試料片(「450°C,  $P_{O_2} = 0.1$  MPa, 100 h → 急冷」での酸素アニール1回済)に対し、Dr. HIP(神戸製鋼製)を使用して「350°C,  $P_{O_2} = 5$  MPa, 100 h, 8 h → 炉冷」の追加酸素アニールを行った。

Fig. 3-23 に HIP 前後の試料片の磁化率の温度依存性と 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。HIP 後は、#1 は 92.1 → 91.7 K、#4 は 92.3 K → 91.6 K と  $T_c^{\text{onset}}$  が低下しており、オーバードープ状態が達成されたことが示唆される。また、いずれの試料片も HIP により第2ピークが消滅し、磁場中の  $J_c$  が大きく低下した。これは高圧下での酸素アニールにより、酸素欠損由来のピンニングセンターがほぼ消失したためであると考えられる。しかし#1 と#4 の間で、 $J_c$  の大小関係は HIP 後も維持された。この結果より、#1 – #6 での  $J_c$  特性の変化は、酸素欠損由来のピンニングセンターの分布の変化によるものではないことが結論付けられる。

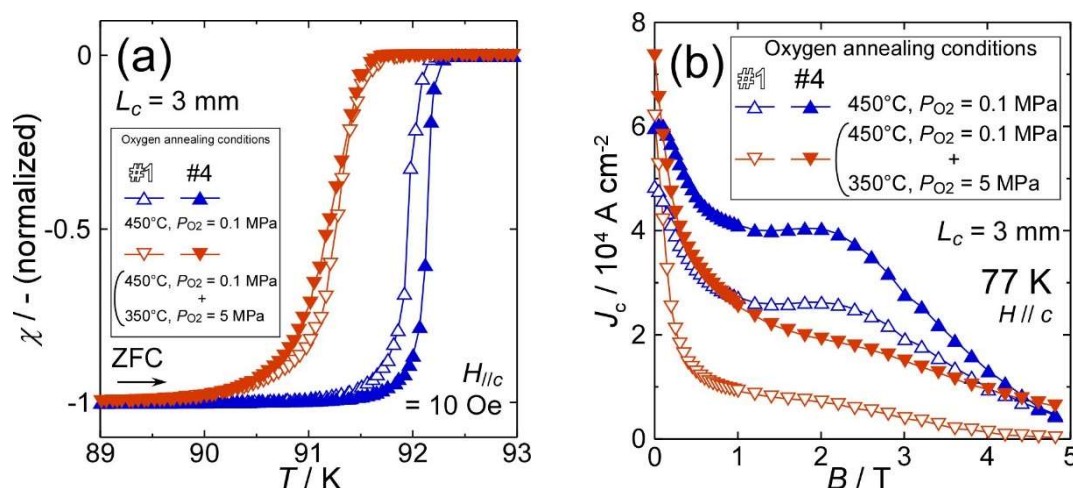


Fig. 3-23 Temperature dependences of magnetization (a) and  $J_c$ - $B$  curves at 77 K (b) for sample pieces cut from  $L_c = 3$  mm of #1 and #4 before and after high- $P_{O_2}$  annealing.

### ③ 欠陥密度の変化

残存ボイドの分布の変化により、ピンニングセンターとして働きうるバルク内の欠陥の密度や分布が変化し  $J_c$  特性に影響した可能性が考えられる。ここで、試料のピンニング特性をより理解するために、#3 および#6 から切り出した試料片の 77 K での磁束クリープのふるまいを評価した。磁化緩和は SQUID による磁化測定から評価した。

Fig. 3-24 に 0.5, 1.5, 2.5 T における  $\ln[(M(t_2 + t) - M(t_1 + t)) / (M(t_2) - M(t_1))]$  の  $\ln t$  との関係を示す。ここで、 $t_1$  および  $t_2$  は、それぞれ増磁過程および減磁過程において、磁場が磁化緩和測定のための目的値(0.5, 1.5, 2.5 T)に達した時刻である。また、Table 3-2

に両試料の各磁場での磁化緩和率  $S$  をまとめた。 $S$  は各磁場について  $\ln t > 5$  のデータの線形近似曲線 (Fig. 3-24 における黒の破線) の傾きから定義した。1.5 T 以下の低磁場では #6 の方が #3 よりも磁化緩和が遅かったことが分かる。このことから、ボイドの少ないバルクではこれらの磁場領域でのピンニングポテンシャルが幾分増加することが示唆された。

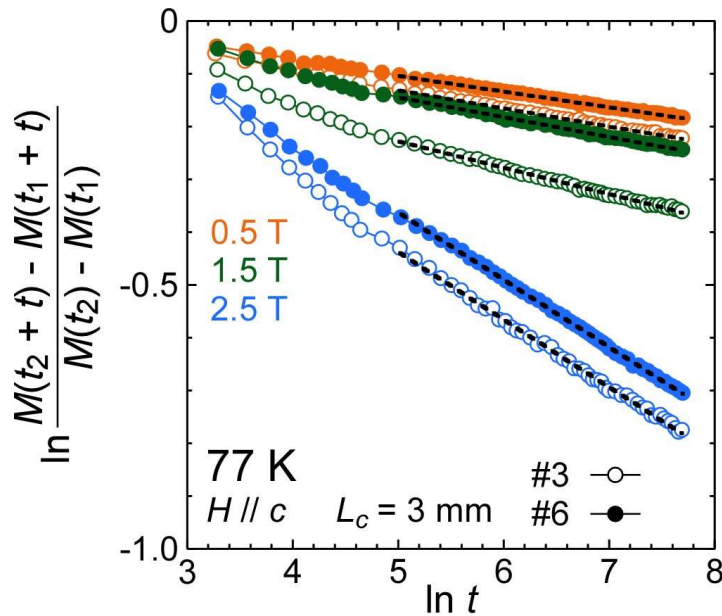


Fig. 3-24 Relations between  $\ln t$  and  $\ln[(M(t_2 + t) - M(t_1 + t)) / (M(t_2) - M(t_1))]$  at 77 K in 0.5, 1.5, 2.5 and 3.5 T for #3 and #6. Black broken lines indicate slopes of straight fitting line for data at  $\ln t > 5$ .

Table 3-2 Magnetic relaxation rate  $S$  at 77 K.

Sample No.	$S$		
	0.5 T	1.5 T	2.5 T
#3	0.034	0.050	0.12 <sub>7</sub>
#6	0.030	0.037	0.12 <sub>7</sub>

以上より、バルク内のボイドの割合や大きさが、 $B^*$ や  $B_{pk}$  といった磁場や磁化緩和のふるまいに変化をもたらす可能性が考えられる。例えば Y123 単結晶では  $c$  軸と平行に磁場をかけた際、 $B = B^*$  で Bragg グラス相が磁束グラス相に転移すると予想されている<sup>56</sup>。バルクは単結晶と比較すると欠陥が多いが、これと近い磁束状態の変化が生じ、第 2 ピークが顕著に現れる可能性もある。本研究で作製したボイドの少ない試料は、低磁場においてこのような転移が引き起こされ、その磁場領域で  $J_c$  が向上したと考えられる。さらに、これらの試料では  $J_c$  の第 2 ピークがブロードであった。この現象は第 4 章で議論する RE 混合 REBCO バルクでも観測された。この磁束状態の転移は磁場の増加により徐々に進行することが示唆されるが、その起源は明らかではない。ボイドの少ない試料はボイドが多い試料よりも、ボイド近傍で解放される内部応力が強く、多くの格子欠陥や積層欠陥を有する可能性も考えられる一方で、YBCO 薄膜で報告<sup>174,175</sup>されたようにボイドの形成によりそのような欠陥が導入された可能性

もある。REBCO 系の試料の磁束状態はこのような欠陥密度に非常に敏感であり、例えば、双晶フリーの YBCO 単結晶での磁束状態の液相-固相転移は、電子照射により点欠陥を導入することで制御できることが知られている<sup>176</sup>。本研究でも、試料のボイド密度により点欠陥密度が異なる可能性があるため、より詳細な結晶性の評価により、 $B_{pk}$  以下の磁場下でのピンニング力向上の起源を明らかにすることが求められる。

### 3.4. DyBCO バルクでの評価

#### 3.4.1. 実験方法

評価に用いた DyBCO バルクは Fig. 3-25 のフローチャートに従って作製した。ここでは Dy123 原料粉末は自作し、ペレット成型の際の一軸プレスの後に行った CIP の圧を変更して 3 種類の試料を作製した。結晶育成の温度パターンを Fig. 3-26 に示す。各ペレットは Dy123, Dy211, Pt の混合粉末 10 g から作製した。

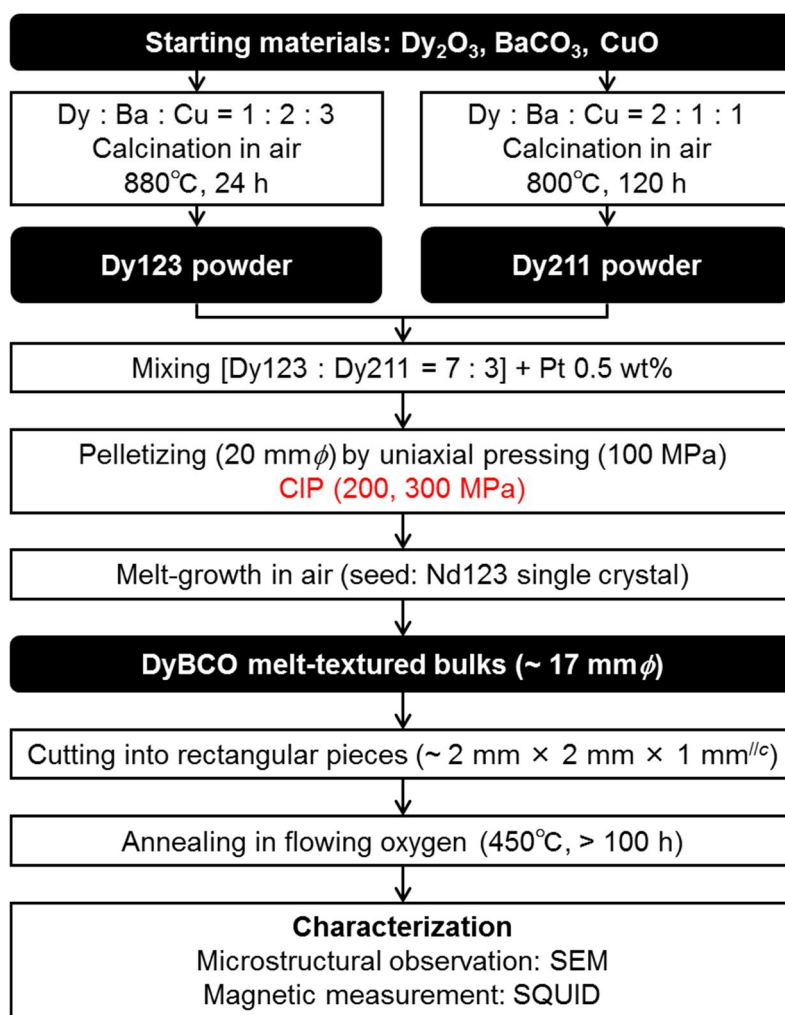


Fig. 3-25 Experimental procedure for this study.

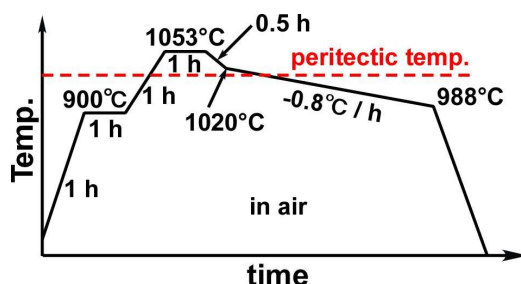


Fig. 3-26 Heat treatment profile for melt-growth of DyBCO bulks.

Table 3-3 CIP pressure for DyBCO precursors and sizes of disks after melt-growth.

CIP pressure / MPa	Size of disk after melt-growth		
	Diameter / mm	Thickness / mm	Volume / cm <sup>3</sup>
-	17.1	6.2	1.4
200	17.0	6.3	1.4
300	17.0	6.2	1.4

### 3.4.2. バルクのサイズと微細組織の変化

Fig. 3-27 に作製した DyBCO バルクの上面の写真を、Table 3-3 に溶融成長後のバルクのサイズを CIP の圧力とともに記す。高压の CIP を行うことでサイズの収縮は見られたが、前節の YBCO バルクにおける微細粉末の使用による収縮と比較すると、大きな変化ではなかった。

Fig. 3-28 は各バルクの *ab* 研磨面の二次電子像である。YBCO バルクと同様に、CIP により僅かではあるがボイドのサイズの縮小が見られた。



Fig. 3-27 Top views for DyBCO melt-textured bulks with/without CIP.

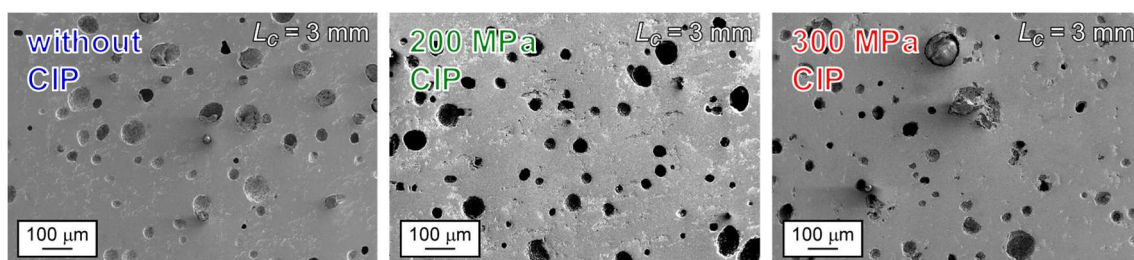


Fig. 3-28 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 3$  mm of DyBCO melt-textured bulks with/without CIP.

### 3.4.3. 磁化特性の変化

各 DyBCO バルク  $L_c = 1, 3$  mm の位置から切り出した試料片について、磁化率の温度依存性を Fig. 3-29 に、77 K での  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 3-30 に示す。



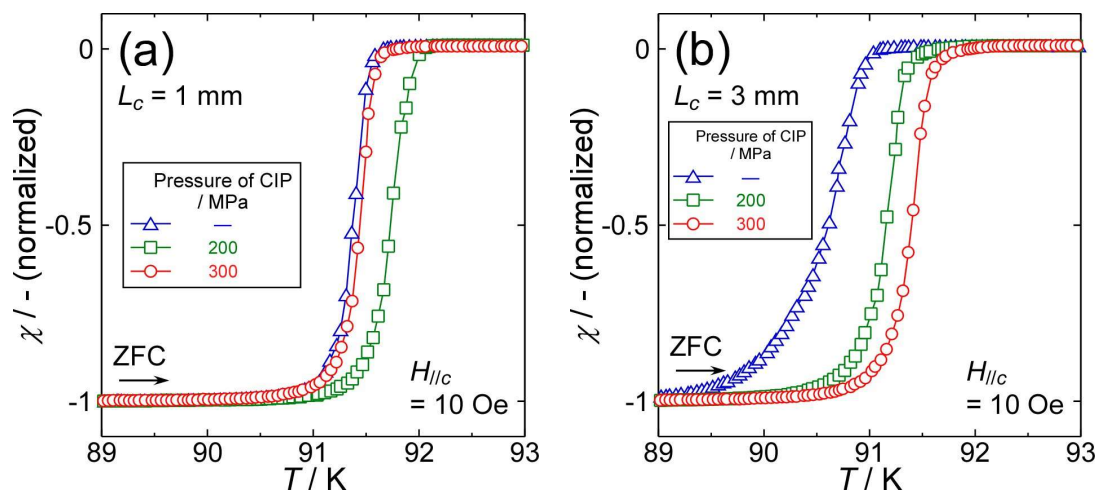


Fig. 3-29 Temperature dependences of magnetization for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of DyBCO melt-textured bulks with/without CIP.

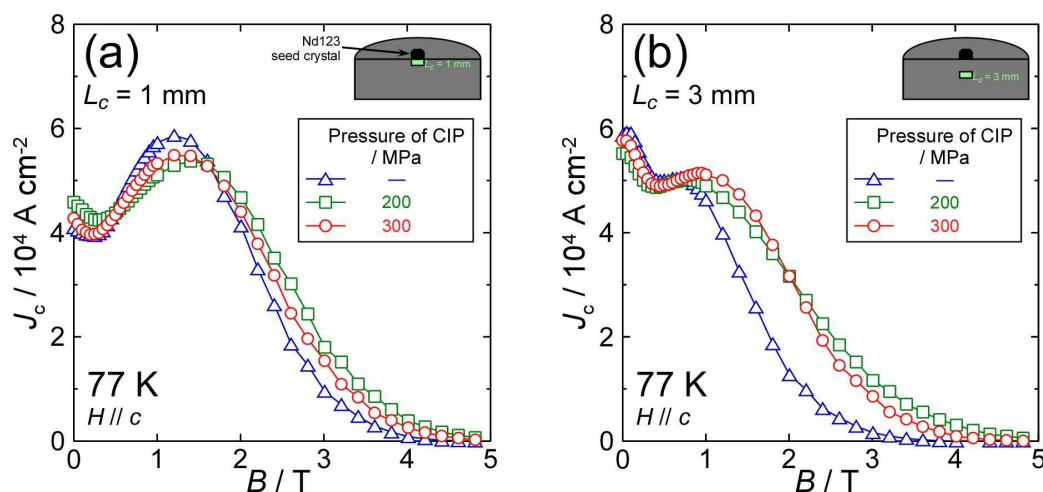


Fig. 3-30  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for sample pieces cut from  $L_c = 1$  mm (a) and 3 mm (b) of DyBCO melt-textured bulks with/without CIP.

CIPを行った前駆体ペレットから作製した試料はCIPを行わなかったものよりも高い $T_c$ を示した。また、YBCOバルク同様、高圧でのCIPにより僅かに $J_c$ の向上が見られ、その向上幅は $L_c = 1$  mmの位置よりも $L_c = 3$  mmの位置の方が大きかった。ただし $J_c$ の向上は $B_{pk}$ 以上の磁場領域で顕著であった。

YBCOバルクでの評価でもCIPによる $J_c$ 向上は見られたが(Fig. 3-17)、微細な原料粉末の使用による $J_c$ 向上と比較するとその変化は大きくなかった。バルクの高 $J_c$ 化に向けては、CIPの導入よりも微細粉末の使用を優先するべきであるという可能性がある。

### 3.5. 第3章のまとめ

REBCO 溶融凝固バルクにおける残存ボイドの密度や臨界電流特性に対する前駆体ペレットの高密度化の効果を調べることを目的に、粒径の異なる RE123 原料粉末を用いたり、異なる圧の CIP を導入したりすることで、さまざまな充填密度の前駆体ペレットを用意し、REBCO 溶融凝固バルクを作製・評価した。その結果、純酸素雰囲気下でなく大気中で結晶成長させたにもかかわらず、微細な RE123 原料粉末の使用や高圧での CIP によりバルク内部に残存したボイドが低減した。ボイドの少ない試料は特に低磁場において高い  $J_c$  を示した。この磁場領域における  $J_c$  特性改善は磁石応用の際に重要であるため、このように作製したボイドの少ないバルクは高い機械的強度を有することに加え、冷凍機冷却 (< 60 K) で高い捕捉磁場特性を示すことが期待できる。

### 3.6. 第3章の補遺

#### 3.6.1. $L_c = 5 \text{ mm}$ での組織・超伝導特性の変化

3.3 節で  $L_c = 1, 3 \text{ mm}$  の位置での組織や超伝導特性を評価した YBCO バルク (6.1 – 6.8 mm<sup>2</sup>) について、 $L_c = 5 \text{ mm}$  の位置から切り出した試料片の  $ab$  研磨面の二次電子像を Fig. 3-31 (低倍率) と Fig. 3-32 (高倍率) に示す。また、磁化率の温度依存性と 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 3-33 に示す。

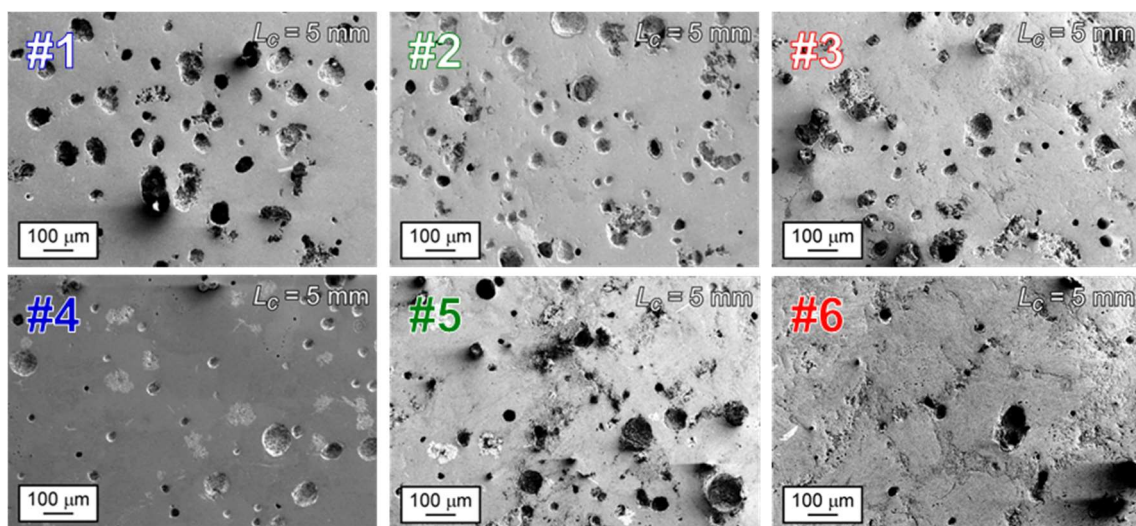


Fig. 3-31 Secondary electron images for polished  $ab$ -surfaces at  $L_c = 5 \text{ mm}$  of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

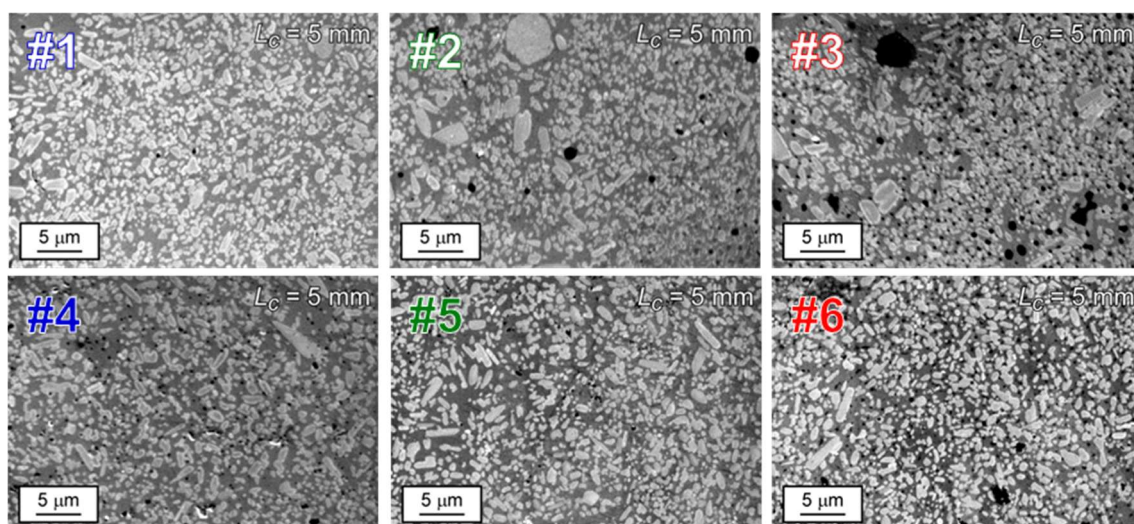


Fig. 3-32 Secondary electron images with high magnification for polished *ab*-surfaces at  $L_c = 5$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

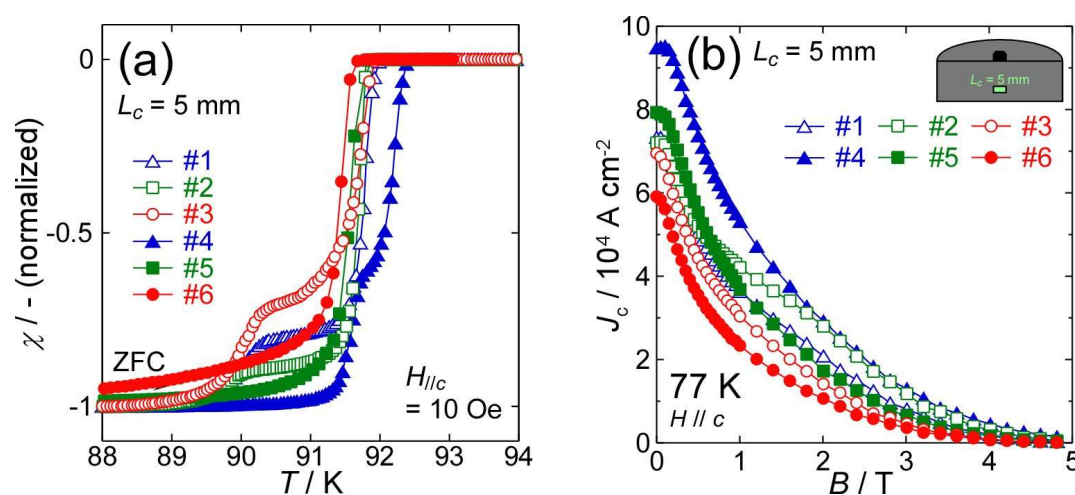


Fig. 3-33 Temperature dependences of magnetization (a) and  $J_c$ - $B$  curves at 77 K (b) for sample pieces cut from  $L_c = 5$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

$L_c = 5$  mm ではいずれの試料でもゼロ磁場付近の  $J_c$  は高かったものの、超伝導転移がブロードであったり二段であったりし、磁場中の  $J_c$  は低かった。これは底面に近い領域であるために、ポイドが多く残存し、非超伝導である Y211 粒子の体積分率が大きかったためであると考えられる。前駆体の充填密度が高かったために他の試料よりも高さが低かった #6 が最も  $J_c$  が低かったことから、熔融成長過程においてバルクの下に敷いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  棒からのコンタミネーションがあった可能性も考えられる。充填密度の高い前駆体からバルクを作製する際、良好な超伝導特性を示す領域を増やすためには、高さが充分にある円筒型のペレットから育成し、底面の領域を切断する必要がある。

3.6.2. *a*-growth 領域における組織・超伝導特性

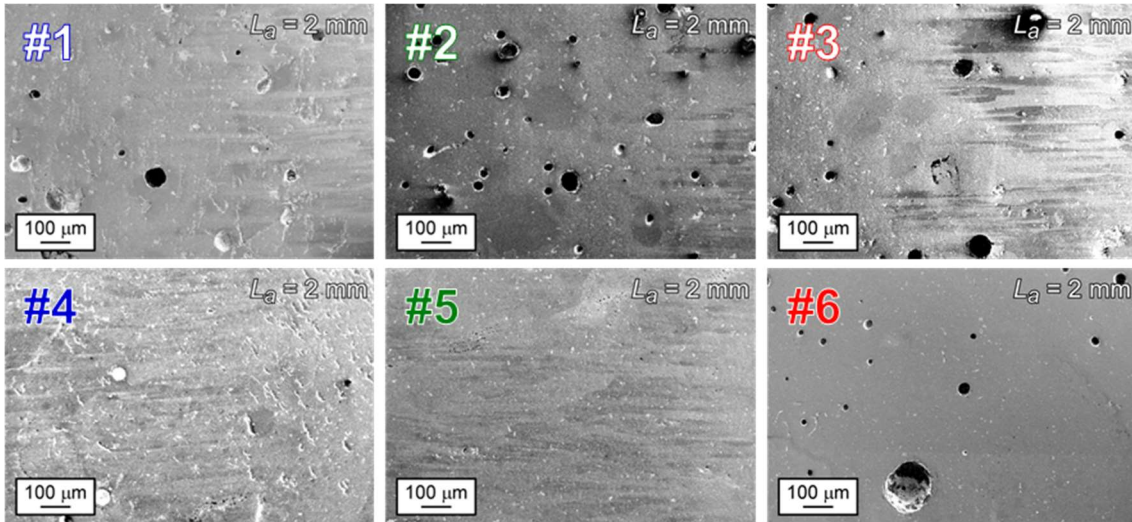


Fig. 3-34 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces at  $L_a = 2$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

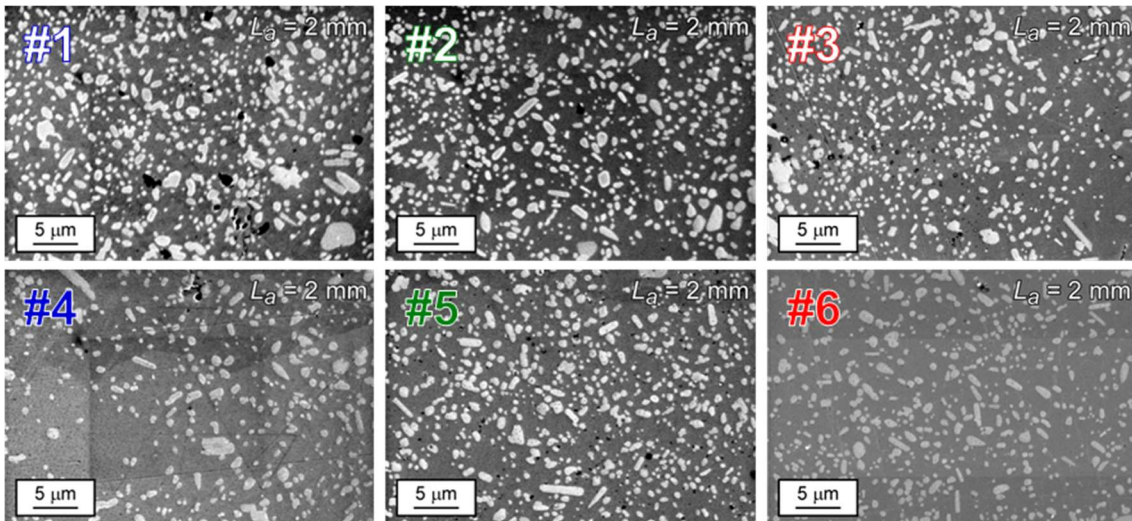


Fig. 3-35 Secondary electron images with high magnification for polished *ab*-surfaces at  $L_a = 2$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

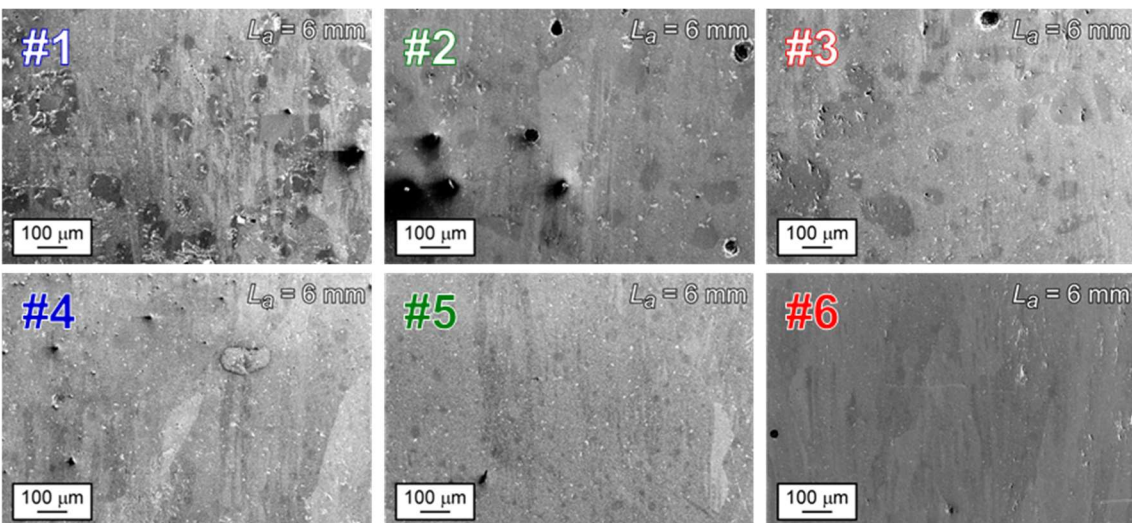


Fig. 3-36 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces at  $L_a = 6$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

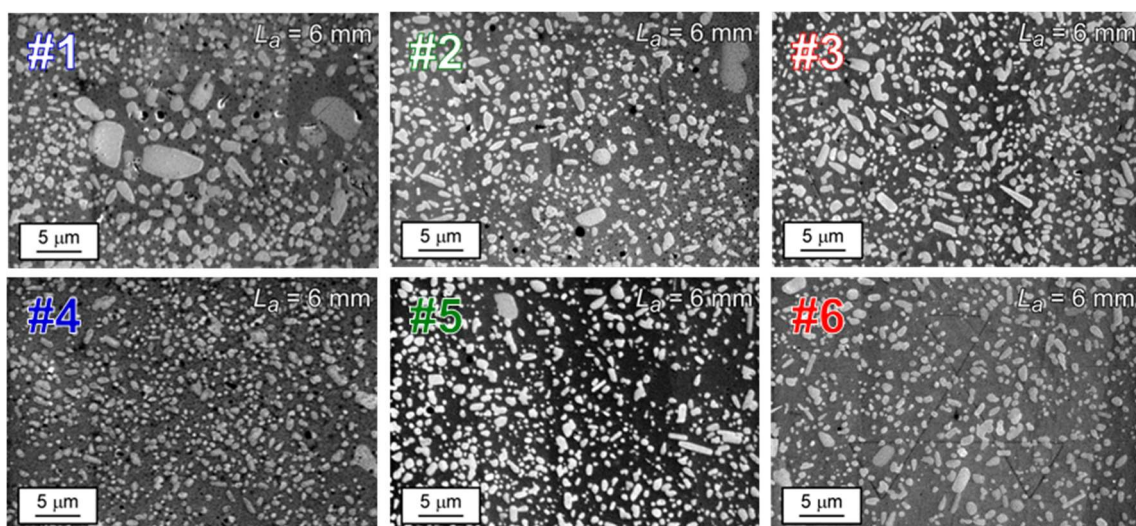


Fig. 3-37 Secondary electron images with high magnification for polished *ab*-surfaces at  $L_a = 6$  mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

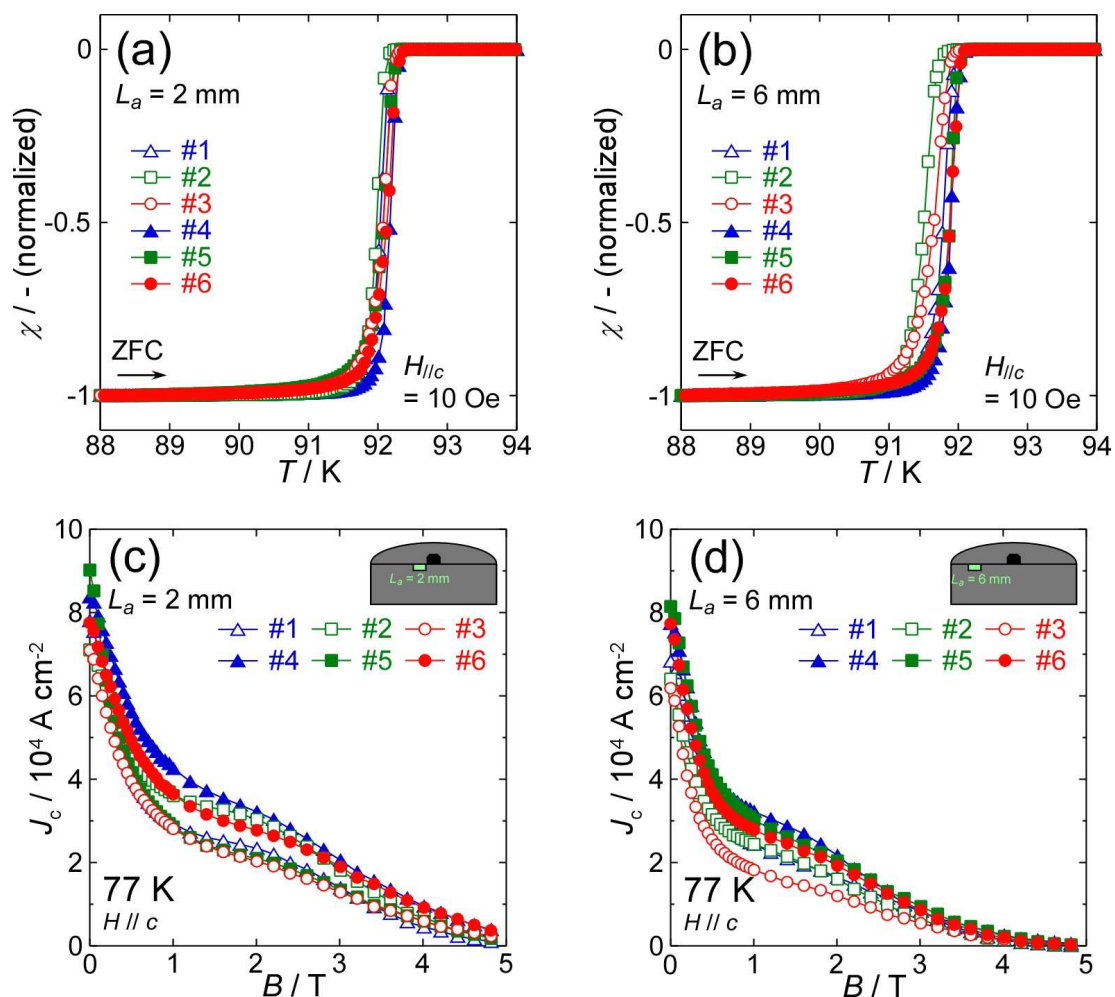


Fig. 3-38 Temperature dependences of magnetization (a)(b) and  $J_c$ - $B$  curves at 77 K (c)(d) for sample pieces cut from  $L_a = 2$  and 6 mm of YBCO melt-textured bulks #1 – #6.

Fig. 3-34、Fig. 3-35、に  $L_a = 2$  mm の、Fig. 3-36、Fig. 3-37 に  $L_a = 6$  mm の試料片の  $ab$  研磨面の二次電子像(それぞれ低倍率、高倍率)を示す。表面に近い  $a$ -growth 領域では熔融成長過程で気体が外部に逃げやすいためか、いずれの試料片においても残存したボイドは少なかった。超伝導特性も試料片間で大差はなく、ボイドの密度が超伝導特性に影響を及ぼすという本章の結論を裏付けている。

### 3.6.3. 微細粉末から作製した RE 混合 REBCO バルクの超伝導特性

次章で述べる RE 混合 REBCO バルクでも Fig. 3-39 に示すように  $L_c = 3$  mm の位置において、微細粉末の使用による  $J_c$  特性改善が観られた。なお Y123-A 粉末を用いた試料の作製手順は次章で述べる。Y123-B から作製した試料も同様の条件で育成したが、微細粉末を用いた試料は熱によりクラックが生じる恐れがあるため、前熱処理は行わなかった。

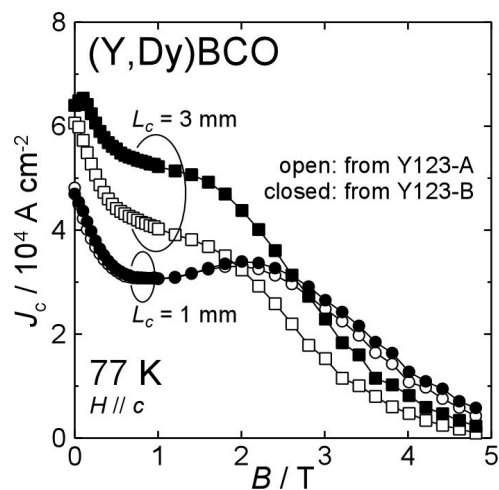


Fig. 3-39  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for sample pieces cut from  $L_c = 1$  and 3 mm of (Y,Dy)BCO melt-textured bulks prepared from Y123-A and Y123-B powders.

## 第4章

## 磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果

77 K やより低温における  $J_c$  特性のさらなる改善に向け、REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果を、RE の Ba サイトへの実効的な固溶量を指標に系統的に評価した。1–2 種類の RE を用いて作製した 15 種類の試料の磁化特性や格子定数を評価した結果、RE/Ba 固溶量の少ない RE123 母相が高磁場まで強い超伝導を維持することが明らかになった。そのため、低温・高磁場応用に向けては、Y や重希土類元素を含む RE 混合 REBCO バルクがより適していることが示唆された。

## 4.1. 背景

## 4.1.1. RE/Ba 固溶領域

RE123 には金属不定比性があり、 $RE^{3+}$ が  $Ba^{2+}$ サイトに部分的に置換した固溶体  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ を形成する。Table 4-1 に RE123 の構造を取ることができ超伝導を示す RE のイオン半径を記す<sup>177</sup>。 $Ba^{2+}$ に近いイオン半径を有する軽希土類元素(LRE)を用いた RE123 では RE/Ba 固溶量が多くなることが知られており、例えば Nd の固溶限界は大気中 890°C で  $x = 0.60$  まで達する<sup>178</sup>。RE/Ba 固溶領域では 3 価のイオンが 2 価のサイトに置換するためキャリア濃度が減少し、その結果  $T_c$ が低下する。そのため鋭い超伝導転移を示す良質な LRE123 を大気中で合成することは困難である<sup>179,180</sup>。また RE/Ba 固溶量の増加に伴い、RE123 の結晶構造は直方晶から正方晶に近づく。Fig. 4-1 に固相反応により合成した Nd123 多結晶体の  $T_c$ と Nd123 相の各軸長の、仕込み組成での過剰 Nd 量  $x$  との関係を示す<sup>181</sup>。 $x$  の増加に伴い、 $T_c$ は低下し、 $x > 0.2$  で結晶構造が正方晶に転移したことが分かる。

このように RE/Ba 固溶量は RE 過剰の仕込み組成によっても増加する。当研究室の加來氏は Y 過剰組成から作製した Y123 焼結体の Y123 相の軸長の変化と  $T_c$ の低下から、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ 固溶体を形成しないと考えられていた Y でも Y/Ba 固溶が起こることを指摘した<sup>182</sup>。

Table 4-1 Ionic radii of  $RE^{3+}$  (coordination number = 8).<sup>177</sup>

Ion	$La^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Gd^{3+}$	$Dy^{3+}$
Ionic radius (C.N. = 8) / Å	1.160	1.109	1.079	1.066	1.053	1.027
Ion	$Y^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Er^{3+}$	$Tm^{3+}$	$Yb^{3+}$	$Lu^{3+}$
Ionic radius (C.N. = 8) / Å	1.019	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977

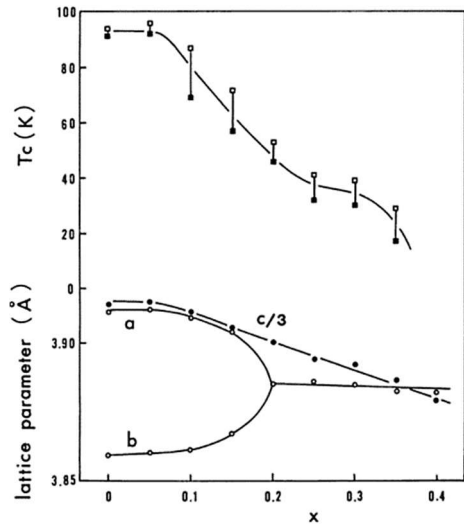


Fig. 4-1 Dependences of lattice parameters and  $T_c$  on excess amount  $x$  of Nd in nominal composition.<sup>181</sup>

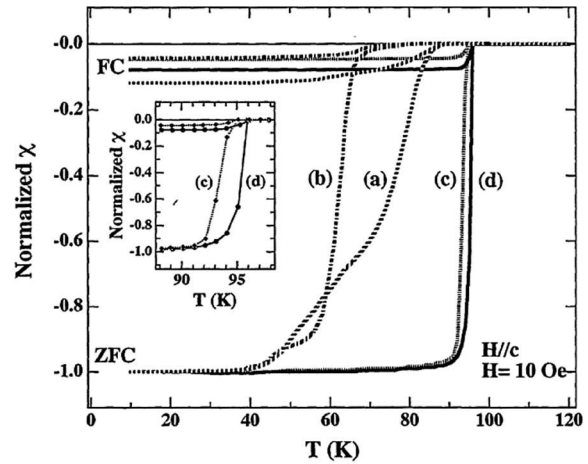


Fig. 4-2 Temperature dependences of magnetization for NdBCO samples melt-processed in  $O_2$  (a), air (b), 1%  $O_2$  in Ar (c), and 0.1%  $O_2$  in Ar (d), respectively.<sup>183</sup>

また、酸素分圧などの合成条件によっても RE/Ba 固容量は変化する。Fig. 4-2 にさまざまな酸素分圧下で育成した NdBCO 試料の磁化率の温度依存性を示す<sup>183</sup>。酸素分圧がより低い雰囲気下で育成した試料ほど鋭い超伝導転移を示し、低酸素雰囲気下で作製した(c)と(d)では 95 – 96 K の  $T_c^{onset}$  を示した。これは還元雰囲気下での合成により RE123 の RE/Ba 固溶を大きく抑制できることを意味する。この現象は  $RE^{3+}$  と  $Ba^{2+}$  の電荷およびサイズの違いから説明できる。酸化雰囲気下では CuO 鎖の酸素量が増加し、Ba サイト近傍の負電荷密度が高まる上にサイトが空間的にも狭まるため、電荷が大きくサイズも小さな  $RE^{3+}$  が Ba サイトに入りやすくなる。一方、還元雰囲気下では Ba サイト近傍の負電荷密度が低くなりサイトが空間的に広がるため、電荷が小さくサイズも大きな  $Ba^{2+}$  が Ba サイトに入りやすくなると考えられる。還元雰囲気での REBCO バルクの結晶育成手法を OCMG (Oxygen Controlled Melt Growth) 法と呼ぶ。この手法は中軽希土類 123 バルクの育成に用いられる。

RE/Ba 固溶領域は低  $T_c$  領域なので、低濃度の場合は磁場中で磁束ピンニングセンターとして機能する。そのため固容量を減らした中軽希土類 123 の  $J_c$ - $B$  曲線には顕著な第 2 ピークが現れる。Fig. 4-3 は Y123 試料と、還元雰囲気下で育成した Nd123 試料との 77 K での  $J_c$  の磁場依存性の比較である<sup>184</sup>。還元雰囲気下育成により Nd/Ba 固容量を減らした Nd123 の  $J_c$  は磁場中で大きな第 2 ピークを示した。Fig. 4-4 には Nd123 と Y123 の単結晶の  $ac$  面の透過電子顕微鏡像(暗視野像)を示す<sup>185</sup>。Nd123 単結晶では  $Nd^{3+}$  が  $Ba^{2+}$  サイトに置換したと推測される微細に分散した白い点が観察された。このことから RE/Ba 固溶領域の大きさは数 10 nm であると考えられる。

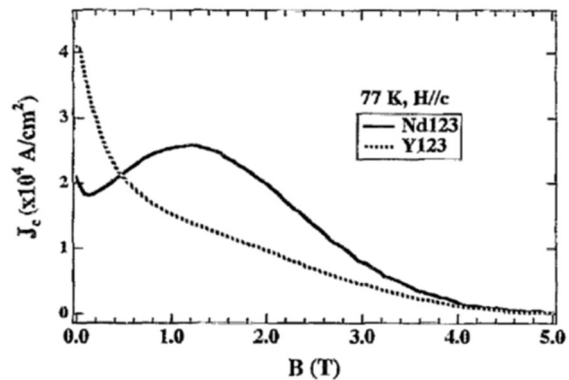


Fig. 4-3 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K for Y123 and Nd123 samples.<sup>184</sup>



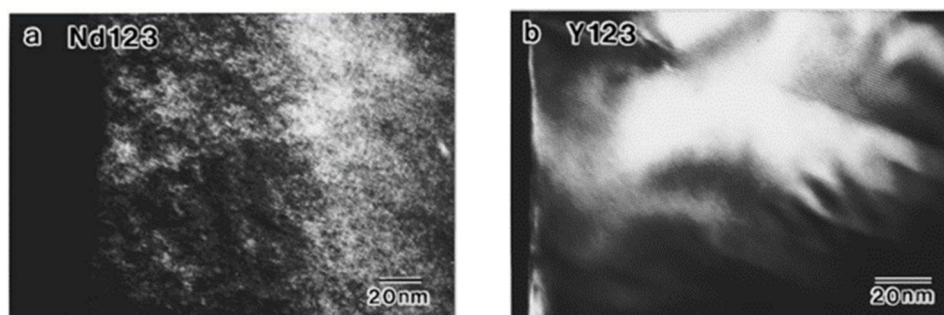


Fig. 4-4 TEM images of *ac*-plane for single crystals of Nd123 (a) and Y123 (b).<sup>185</sup>

Gd は軽希土類の中でイオン半径が小さいため、Gd123 は大気中で合成しても他の軽希土類 123 と比較すると RE/Ba 固溶が進行しない。そのため REBCO バルク材料の中では GdBCO が特性と生産性の面で有望視されている。実際、結晶成長時の熱処理条件などを最適化した試料では 77 K で 2 T 以上の高い捕捉磁場を実現できている<sup>104</sup>。

一方で、77 K 以下の低温での特性と RE/Ba 固溶量の関係についての報告は乏しい。当研究室の石井らは Y123 単結晶、DyBCO 溶融凝固バルク、GdBCO 溶融凝固バルクについて、40 K までの  $J_c$  特性を評価した<sup>186</sup>。Fig. 4-5 に示した  $J_c$  の温度依存性で、不純物ドーピングの無い 3 試料で比較すると、40 K では  $J_c$  の大小関係が逆転して、Y123 単結晶が最も高い  $J_c$  を示した。単結晶と溶融凝固バルクでの値であるため単純に比較できないが、測定温度によって高  $J_c$  化のために最適な RE/Ba 固溶量が異なる可能性がこの結果から考えられる。

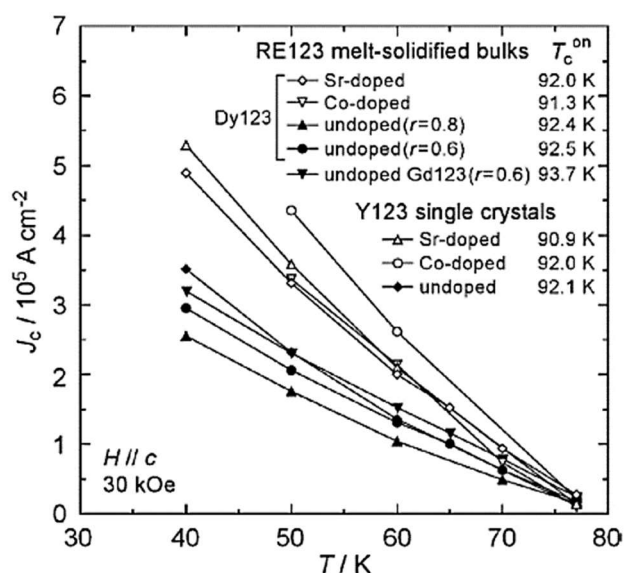


Fig. 4-5 Temperature dependences of  $J_c$  at 30 kOe for Y123 single crystals and melt-textured bulks of GdBCO and DyBCO.<sup>186</sup>

#### 4.1.2. REBCO 材料における RE 混合

REBCO 材料の  $J_c$  特性改善に向け 1 つの材料に 2 種類以上の RE 元素を用いる RE 混合手法がこれまで研究されてきた。

##### ① Tb 混合

Tb は RE123 の構造をとらない RE の一つであるが、当研究室の田崎らは微量の Tb ドープにより DyBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  が向上することを明らかにした<sup>92</sup>。これは Tb が RE123 母相に取り込まれずに、磁束ピンニングセンターとしてはたらきうる微細な BaTbO<sub>3</sub> 析出物を形成したためであると考えられる。

## ② Pr 混合

Pr は RE123 の構造をとるが Pr123 は非超伝導相である。(RE<sub>1-y</sub>,Pr<sub>y</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>では Pr 添加量  $y$  の増加に伴い  $T_c$  が低下し、ある  $y$  で超伝導が消失する。超伝導が消失する  $y$  は RE のイオン半径と逆相関があることが知られている<sup>28</sup>。これは 4 価もしくは 3, 4 価の混合原子価である Pr により RE123 の CuO<sub>2</sub> 面において過剰なホール供給があったため、もしくは、Pr の 4*f* 軌道と CuO<sub>2</sub> 面の O の 2*p* 軌道が混成したことで磁気的な Cooper 対が破壊されたためと考えられる<sup>187</sup>。

## ③ 中軽希土類混合

Matthews らは Nd と Y を混合した(Nd,Y)BCO 溶融凝固体が 77 K において 0.6 T 以下の低磁場下で、純粋な YBCO や NdBCO よりも高い  $J_c$  を示すことを報告した<sup>188</sup>。Schätzle らは (Nd,Y)BCO 溶融凝固体が 77 K では 3 T まで YBCO よりも高い  $J_c$  を示す一方で不可逆磁場は低くなることを明らかにした<sup>189</sup>。Saitoh らは Nd, Sm, Eu, Gd, Y の中から 1–2 種類の RE を含む REBCO の分解温度  $T_m$  を調査した<sup>190</sup>。Fig. 4-6 に  $T_m$  と試料中の RE の平均イオン半径との関係を示す。

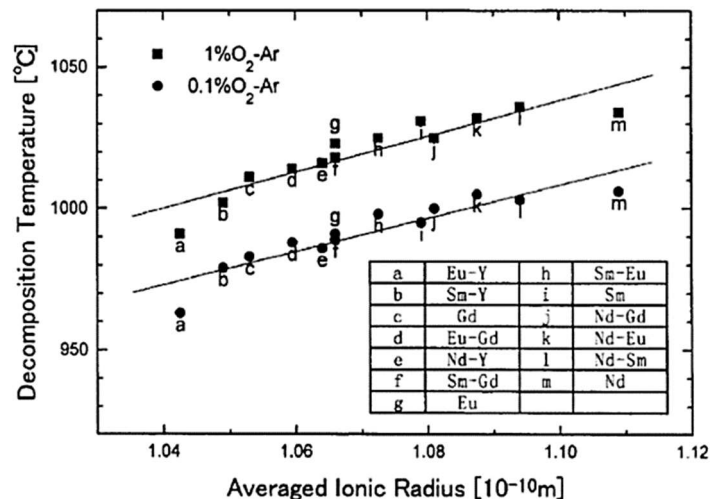


Fig. 4-6 Decomposition temperatures as a function of average ionic radius of (RE,RE') in (RE,RE')123.<sup>190</sup>

$T_m$  が平均 RE イオン半径の増加に伴い線形的に増加することが分かる。この結果は、2 種類の RE を混合しても完全な単一の固溶体を形成できることを示唆する。Yao らは結晶引上法により作製した(Y,Nd)BCO と(Y,Sm)BCO の特性を評価した<sup>191</sup>。まず、Nd と Sm は Ba-Cu-O 系の融液への溶解度が Y より大きいので、(Y,Nd)BCO や(Y,Sm)BCO は YBCO よりも結晶成長速度が速くなった。また Y サイトの一部を Nd や Sm に置換することで  $T_c$  が向上しただけでなく、 $J_c$ - $B$  曲線に第 2 ピークが生じた。Wu らは固相反応法で作製した REBCO 焼結体での RE の Ba サイトへの固溶限界を調査する中で、Nd-Y-Ba-Cu-O 系の相図 (原子数比  $(n_{Nd} + n_Y + n_{Ba}) / n_{Cu} = 1$ ) を作成した(Fig. 4-7)<sup>192</sup>。Nd と Y は RE サイトをランダムに占有した。Fig. 4-8 は相図中の(Nd,Y)123 固溶体の領域での  $T_c$  を示すが、その超伝導特性は Ba サイトを占有した RE イオンの数に依存し、RE イオン種に依存しないことが分かる。Zhou らは(Gd,Nd)BCO や(Sm,Y)BCO のバルク作製を通じ、比較的低温での結晶育成が RE/Ba 固溶を抑制することを指摘した<sup>193</sup>。

3 種類の RE 元素を混合した REBCO 溶融凝固バルクも研究されてきた。Muralidhar らは Nd, Sm, Eu, Gd から選んだ 3 種類の RE を混合し作製したバルクが、1 種類の RE を用いたバルクよりも大きな第 2 ピーク効果を示したことを報告した<sup>35</sup>。おそらくこれは、微細に分散した RE-rich な RE123 クラスタが存在したためであると考えられる。Fig. 4-9 は OCMG 法で作製した(Nd<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.38</sub>Gd<sub>0.28</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の 77 K における  $J_c$  の

磁場依存性である<sup>194</sup>。77 K, 4.5 T で劇的に高い  $J_c \sim 7 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  を記録し、不可逆磁場は 77 K で 14 T を超えた。Fig. 4-10 にその STM 像を示す<sup>194</sup>。RE123 母相のある部分では RE-rich なクラスターが 3–4 nm 周期のラメラ構造を形成し、その領域が磁束ピンニングセンターとしてはたらき  $J_c$  が向上したと結論付けられている。

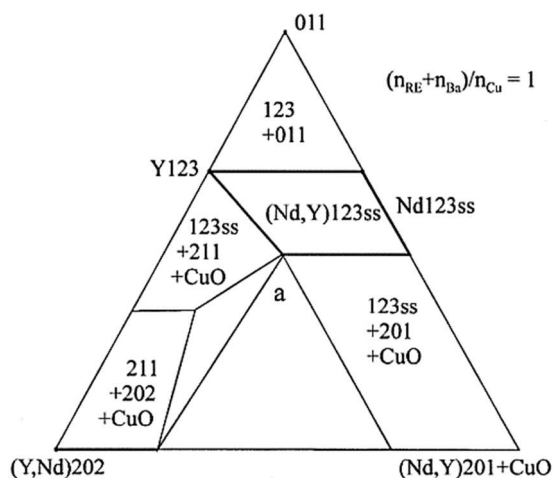


Fig. 4-7 The section of Nd-Y-Ba-Cu-O phase diagram with  $(n_{Nd} + n_Y + n_{Ba}) / n_{Cu} = 1$ .<sup>192</sup>

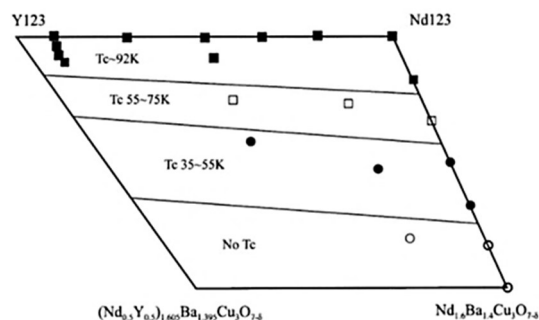


Fig. 4-8 Single phase range of (Nd,Y)ss in Fig. 4-7.<sup>192</sup>

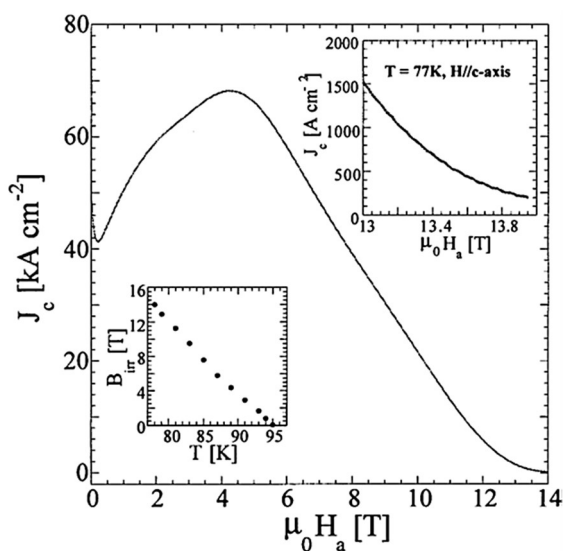


Fig. 4-9 Magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K for  $(\text{Nd}_{0.33}\text{Eu}_{0.38}\text{Gd}_{0.28})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  with 5 mol% NEG-211, 10 wt%  $\text{Ag}_2\text{O}$  and 0.5 mo% Pt.<sup>194</sup>

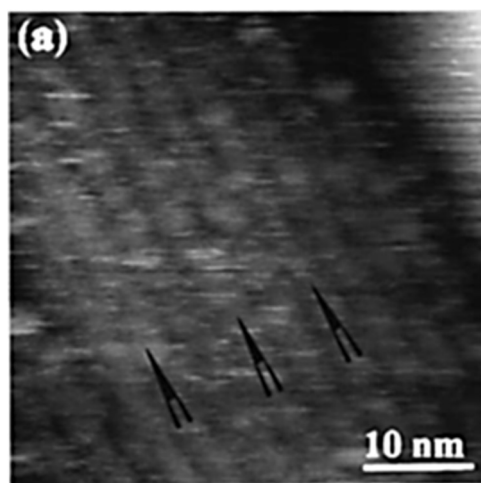


Fig. 4-10 STM images of NEG-123 recorded with bias voltage  $V_s = 1 \text{ V}$  and tunneling current  $I_t = 0.3 \text{ nA}$ .<sup>194</sup>

#### ④ 重希土類混合

Balkin らは Y123 と Er211 からゾーンメルト法で作製した(Y,Er)BCO 線材において、Y と Er を含む RE123 超伝導相が得られたこと、Y のみを用いて作製した線材よりも高い  $J_c$  が達成されたことを報告した<sup>195</sup>。Yanagisawa らは Y123 と Ho211 の原料粉末から作製した(Y,Ho)BCO 溶融凝固バルクが 77 K において 1 T 以下の磁場下で YBCO より高い  $J_c$  を示したことを報告した<sup>196</sup>。これはこの RE 混合が最終組織の RE211 粒子のサイズを小さくすることに有効であったためとされる。また、当研究室の田崎らは

YBCO 溶融凝固バルクへの微量 Lu ドープの効果を調査した<sup>94</sup>。Lu<sup>3+</sup>はイオン半径が最も小さな RE<sup>3+</sup>であるため、Y<sup>3+</sup>サイトの一部が Lu<sup>3+</sup>に置換されることで CuO<sub>2</sub> 面に局所的な収縮が生じ、その領域が磁束ピンニングセンターとしてはたらくことで  $J_c$  とそれに伴う不可逆磁場が向上したと考えられる。この結果は異なるイオン半径の RE を組み合わせることで高磁場下での  $J_c$  特性を改善できることを示唆している。

#### 4.1.3. Dy, Y を中心とした RE 混合 REBCO 溶融凝固バルク

この項では筆者の修士論文までの研究についてまとめる<sup>79</sup>。上述した RE 混合手法で作製した REBCO 溶融凝固バルクでは確かに  $J_c$  の向上が見られたが、RE 混合による  $J_c$  特性改善効果は再現性にやや乏しく、均一な組織を得ることも困難であった。また、その起源は十分に理解されていない。修士論文研究では、RE 混合による  $J_c$  特性改善効果の起源解明を目的とし、複数の RE 混合 REBCO バルクを作製し、その特性を

Table 4-2 Bulks synthesized in my previous study.

Sample name	Starting materials	
	RE123	RE211
(Dy,Dy)BCO		Dy211
(Dy,Er)BCO	Dy123	Y211
(Dy,Ho)BCO		Ho211
(Dy,Er)BCO		Er211
(Y,Dy)BCO		Dy211
(Y,Y)BCO	Y123	Y211
(Y,Ho)BCO		Ho211
(Y,Er)BCO		Er211

比較した。ここでは Table 4-2 に列記した 8 種類の試料についての結果を述べる。このうち 2 試料が 1 種類の RE から作製したもので、残りの 6 試料が 2 種類の RE から作製した RE 混合試料である。RE 混合試料は初期の RE123 と RE211 の原料粉末の間で異なる RE を用いて作製した。

Fig. 4-11 に(Y,Er)BCO の *ab* 研磨面の反射電子像と Y と Er についての元素マッピングの結果を代表して示す。このような SEM による微細組織観察と EDX による局所組成分析の結果、全ての RE 混合試料で、RE123 および RE211 の原料粉末由来の各 RE が最終組織の RE123 母相および RE211 粒子内で混在していた。熱処理前後の 2 種類の RE (= RE', RE'') の分布は以下のように表せる。

出発原料: RE'123 + RE''211

溶融成長後: (RE',RE'')123 + RE'211 + RE''211 + (RE',RE'')211

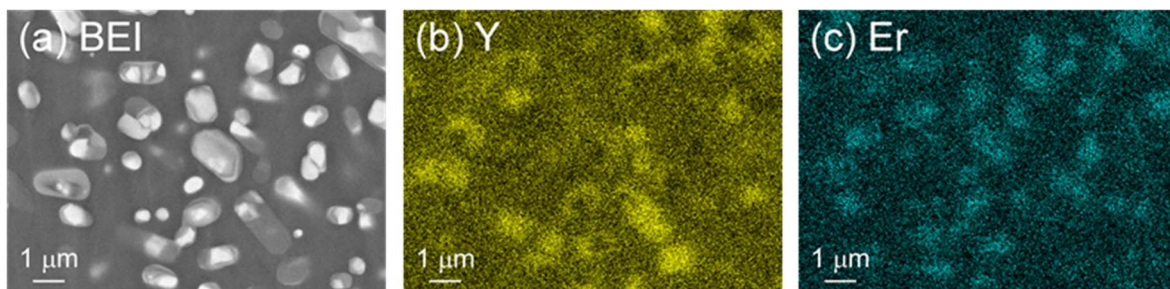


Fig. 4-11 Backscattered electron image (a) and distribution of Y (b) and Er (c) for polished *ab*-surface of (Y,Er)BCO melt-textured bulk.

Fig. 4-12 に(Dy,RE<sup>''</sup>)BCO と(Y,RE<sup>''</sup>)BCO から切り出した試料片の 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を、直方晶性  $\gamma_0$  とともに示す。 $\gamma_0$  は軸長から算出した値であり、 $\gamma_0$  が大きいほど RE/Ba 固容量が小さいことを意味する(4.3 節参照)。

(Dy,RE<sup>''</sup>)BCO での結果を見ると、RE を混合した試料は(Dy,Dy)BCO よりも高い  $J_c$  を示し、第 2 ピークは高磁場側に現れた。 $\gamma_0$  から推測できるように(Dy,Dy)BCO では過剰な Dy/Ba 固溶により Dy123 母相の超伝導凝縮エネルギーが低下し  $J_c$  が低くなったと考えられる。一方 Y, Ho, Er を混合した試料では固容量が適度に抑制されたことをこの結果は示唆している。

(Y,RE<sup>''</sup>)BCO での結果を見ると、RE 混合試料が(Y,Y)BCO よりも優れた  $J_c$  特性を示し、特に(Y,Dy)BCO の  $J_c$  が高かった。これは Dy を加えたことで適度に低濃度の RE/Ba 固溶領域が形成されたため、固溶由来のピンニング力が向上したことが原因であると考えられる。

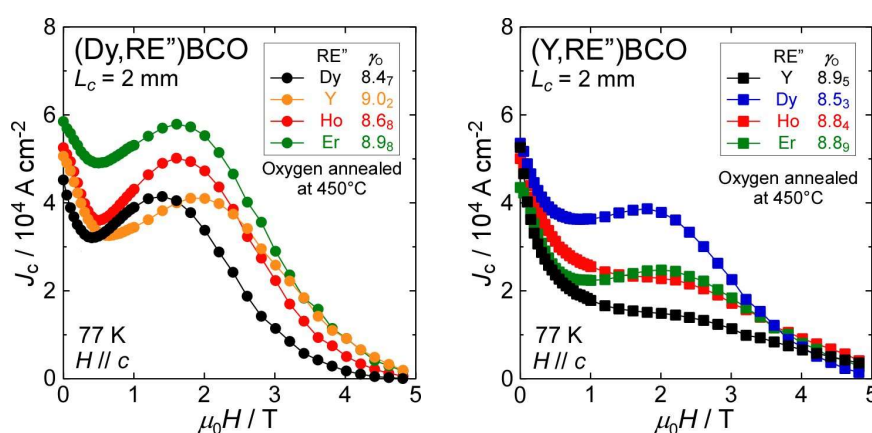


Fig. 4-12 Magnet field dependences of  $J_c$  at 77 K for the sample pieces cut from (Dy,RE<sup>''</sup>)BCO (left) and (Y,RE<sup>''</sup>)BCO (right).

Fig. 4-13 に (Dy,Er)BCO, (Y,Dy)BCO, (Y,Er)BCO の 40, 60 K における  $\sim 15$  T までの  $J_c$  の磁場依存性を示す(ここでの (Dy,Er)BCO は Fig. 4-12 とは別試料である)。(Dy,Er)BCO は低磁場での  $J_c$  は高かったが、10 T 以上では磁場による  $J_c$  の減衰が大きかった。一方 Y123 原料粉末から作製した RE/Ba 固容量の少ない 2 試料は高磁場まで高  $J_c$  を維持した。

以上の結果より RE 混合により RE123 超伝導母相の強い超伝導を維持したまま RE/Ba 固容量を制御できることが示唆された。RE 混合による  $J_c$  特性改善効果は RE/Ba 固溶制御によると考えられる。

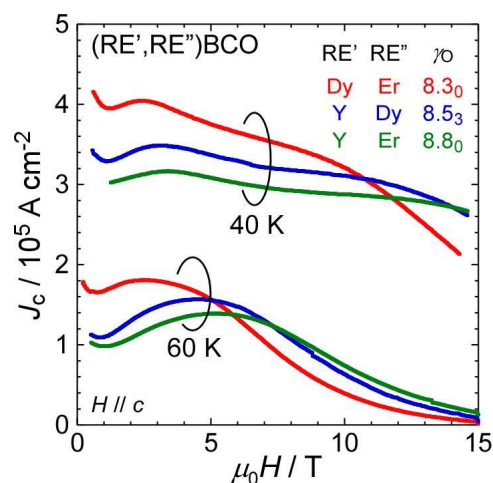


Fig. 4-13 Magnet field dependences of  $J_c$  at 40 and 60 K up to  $\sim 15$  T for (Dy,Er)BCO, (Y,Dy)BCO and (Y,Er)BCO.

## 4.2. 目的と方針

本研究では修士論文研究から引き続き、77 K やより低温における  $J_c$  特性のさらなる改善に向け REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果の系統的な評価を目的とした。1–2 種類の RE を含む REBCO 溶融凝固バルクを作製し、RE の Ba サイトへの実効的な固容量を指標に、その超伝導特性を系統的に評価した。

## 4.3. 実験方法

実験は Fig. 4-14 のフローチャートに従って行った。Fig. 4-15 に前駆体の焼き締めを目的に行った仮焼成と、溶融成長の温度パターンを示す。Fig. 4-16 は物性評価のための試料片の切り出し位置を表すバルクの模式図である。c-growth 領域から切り出した磁化測定のための試料片の、種結晶からの距離を  $L_c$  とおいた。Table 4-3 に本研究で評価した試料の原料粉末と溶融成長のための温度  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  を示す。これらの温度は RE が 1 種類の各 RE123 で報告されてきた包晶温度  $T_p$  (1.3.2 項参照)ら想定した上で、試料育成の試行錯誤を重ねて決定した。

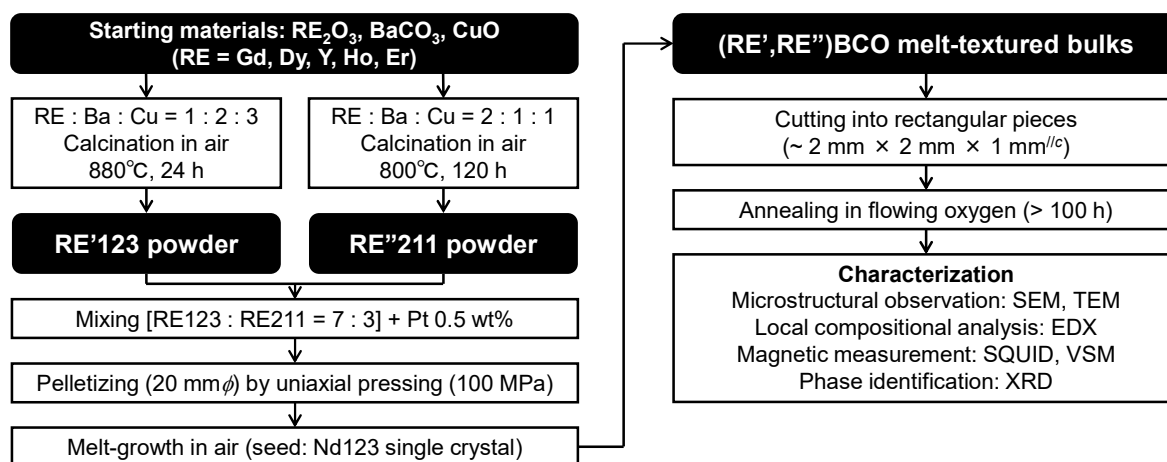


Fig. 4-14 Experimental procedure in this chapter.

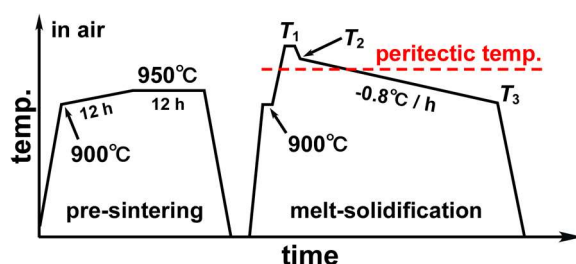


Fig. 4-15 Temperature profile for pre-sintering and melt-growth of  $(RE',RE'')$ BCO melt-textured bulks.

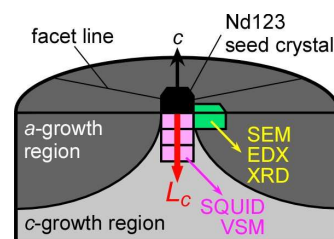


Fig. 4-16 Schematic illustration of bulks showing the positions of specimens for characterization.

Table 4-3 Starting powders and temperature conditions of melt-growth.

Sample name	Starting materials		Temperatures for melt-growth in Fig. 4-15		
	RE123	RE211	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
(Gd,Gd)BCO		Gd211	1065	1047	999
(Gd,Dy)BCO	Gd123	Dy211	1060	1042	994
(Gd,Y)BCO		Y211	1057	1039	991
(Dy,Gd)BCO		Gd211	1060	1042	994
(Dy,Dy)BCO*		Dy211	1050	1017	987
(Dy,Y)BCO*	Dy123	Y211	1048	1015	985
(Dy,Ho)BCO*		Ho211	1048	1015	985
(Dy,Er)BCO*		Er211	1048	1015	985
(Y,Dy)BCO*		Dy211	1048	1015	985
(Y,Y)BCO*	Y123	Y211	1043	1010	978
(Y,Ho)BCO*		Ho211	1040	1007	977
(Y,Er)BCO*		Er211	1040	1007	977
(Ho,Ho)BCO	Ho123	Ho211	1030	997	965
(Ho,Er)BCO		Er211	1030	997	961
(Er,Er)BCO	Er123	Er211	1028	992	944

格子定数精密化は、*a*-growth 領域の種結晶から 2 mm 離れた位置から切り出した試料片を酸素アニールし、粉末 XRD (測定速度  $2^\circ \text{min}^{-1}$ ) で測定したピーク角度を用いて、Si を用いた内部標準法により行った。RE/Ba 固容量の指標として、*a*, *b* 軸長から直方晶性  $\gamma_0$  を以下の式より算出した。

$$\gamma_0 = 1000 (b - a) / (b + a)$$

ここで *a*, *b* / Å は *a*, *b* 軸長であり、 $b > a$  を満たす。4.1.1 項で述べたとおり、RE/Ba 固容量の進行に伴い RE123 相の結晶構造は直方晶から正方晶に近づくことが知られている。これは RE<sup>3+</sup> が Ba<sup>2+</sup> サイトへ置換した領域では CuO 鎖へ *b* 軸方向だけでなく *a* 軸方向にも酸素イオンが入りやすくなるためと考えられる。 $\gamma_0$  は大きいほど RE/Ba 固容量が少ないと言える。

本研究では RE'123 原料粉末と RE''211 原料粉末を 7 : 3 (モル比) で混合し作製した REBCO 溶融凝固バルクを (RE',RE'')BCO と表記する。Table 4-3 で\*をつけた 8 試料は 4.1.3 項で述べた修士論文研究で作製した試料であり、本章では特性の比較で用いる。本研究では残りの 7 試料を作製した。

(Gd,Gd)BCO、(Gd,Dy)BCO、(Gd,Y)BCO、(Dy,Gd)BCO は「4.4. 中希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク」にて、(Ho,Ho)BCO、(Ho,Er)BCO、(Er,Er)BCO は「4.5. 重希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク」にて、その特性等を記述する。

## 4.4. 中希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク

本節では RE123 原料粉末に用いた RE' が Gd もしくは Dy の試料について記述する。育成した (Gd,Gd)BCO, (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO の上面の写真を Fig. 4-17 に示す。(Gd,Y)BCO のみ、種結晶が良好でなかったためか  $a$  軸方向の成長領域の一つが端まで結晶成長が進まなかったが、端まで成長した他の領域から切り出した試料片を用いて物性評価を行ったので以降の議論において問題とならない。その他の試料についてはシングルドメインのバルクの育成に成功した。



Fig. 4-17 Top views of (Gd,Gd)BCO (a), (Gd,Dy)BCO (b), (Gd,Y)BCO (c) and (Dy,Gd)BCO (d).

### 4.4.1. 酸素アニール温度の最適化

RE 混合試料である (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO については最適な酸素アニール温度がこれまで探索されていなかった。そのため、まずは  $L_c = 3$  mm の位置から切り出した試料片を用いて、最良の  $J_c$  特性を得るための酸素アニール温度の探索を試みた。試料片は酸素気流中での等温アニール (> 100 h) を 450, 425, 400, 375, 350°C の順で行い、各アニール処理の度に SQUID による磁化測定を行った。温度を下げながらアニールを追加した理由は、RE123 の CuO 鎖の酸素は離脱より導入の方が時間を要さないと考えたためである。

Fig. 4-18 は 3 試料の磁化率の温度依存性である。アニール温度が低くなるほど超伝導転移が鋭くなり  $T_c$  は向上した。(Gd,Y)BCO ではアニール温度による  $T_c$  の変化が他の 2 試料より小さく、450°C のアニールでも最適ドープ状態に近い酸素量となることが分かる。今回のアニール温度の範囲では 350°C が高  $T_c$  を得るために最適であることが考えられるが、本研究では  $T_c$  ではなく  $J_c$  特性が最良となる酸素アニール温度を探索するため、次に  $J_c$  の磁場依存性を評価する。

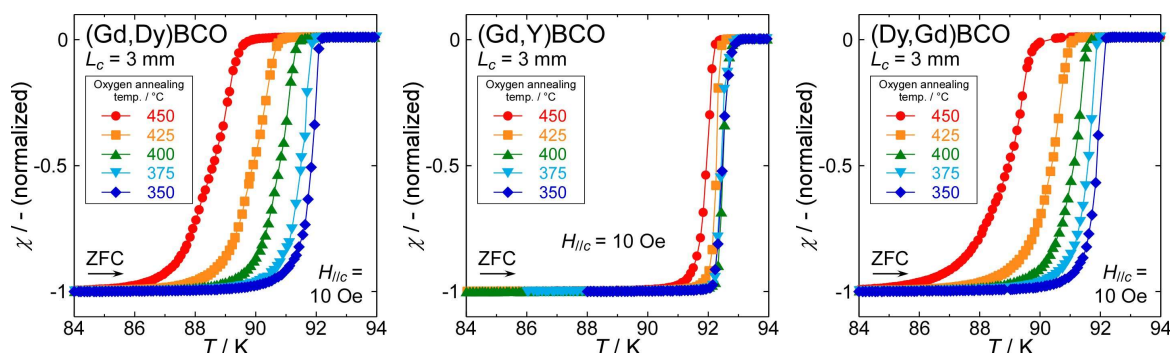


Fig. 4-18 Temperature dependences of magnetization for (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO and (Dy,Gd)BCO annealed in flowing oxygen at 450 – 350°C.



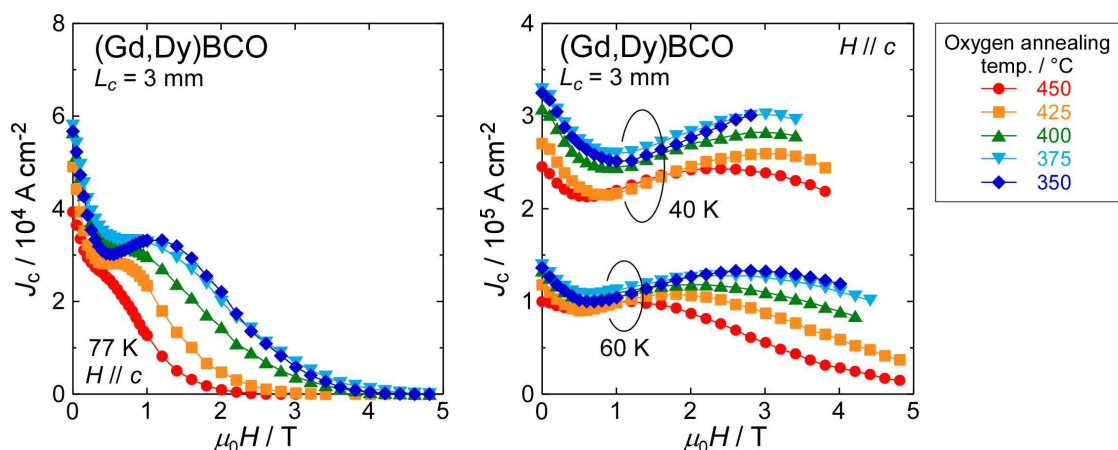


Fig. 4-19 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K (left), 40 and 60 K (right) for (Gd,Dy)BCO annealed in flowing oxygen at 450 – 350°C.

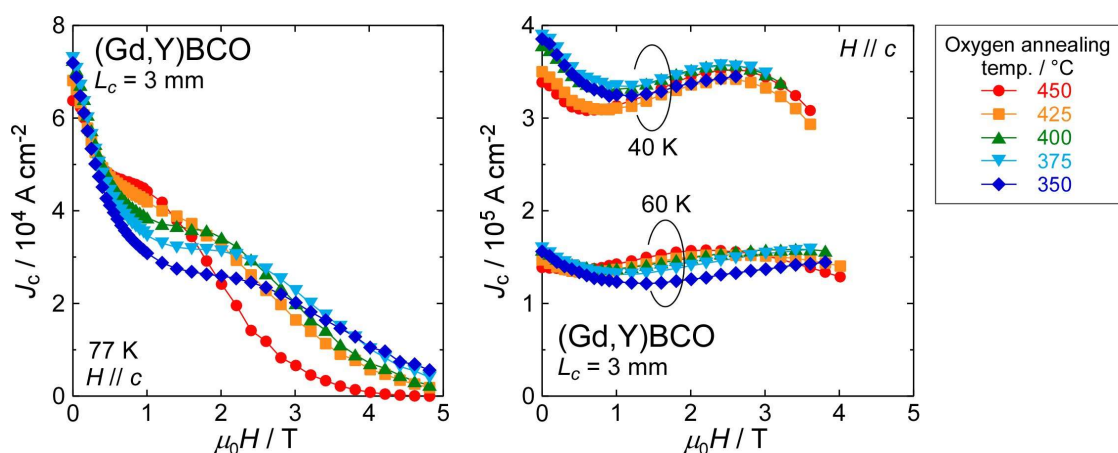


Fig. 4-20 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K (left), 40 and 60 K (right) for (Gd,Y)BCO annealed in flowing oxygen at 450 – 350°C.

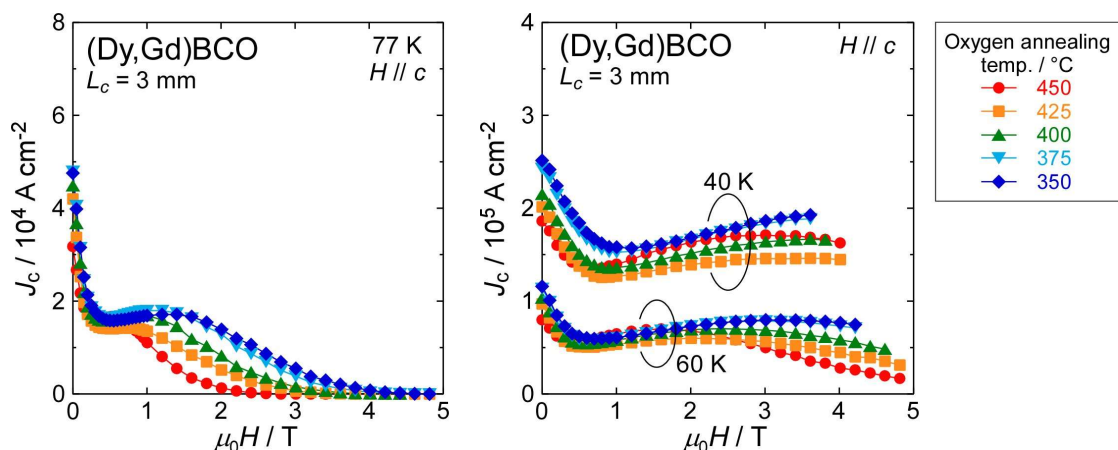


Fig. 4-21 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K (left), 40 and 60 K (right) for (Dy,Gd)BCO annealed in flowing oxygen at 450 – 350°C.

Fig. 4-19, Fig. 4-20, Fig. 4-21 に(Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO それぞれの 40, 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。低い温度で酸素アニールを行うほど、不可逆磁場  $H_{irr}$  は向上し、 $J_c$  の第 2 ピーク効果が現れる磁場も大きくなった。ピークでの  $J_c$  値もそれと伴い低下したり、測定温度や磁場によって  $J_c$  値の大小関係が変わったり

するため、高  $J_c$  のための最適アニール温度を単純に決定することはできない。しかし本研究では、低温・高磁場応用に向けて重要である 60 K, 4 T での  $J_c$  に注目し、以降の研究では (Gd,Dy)BCO および (Dy,Gd)BCO は 350°C、(Gd,Y)BCO は 400°C で酸素アニールを行った。また、(Gd,Gd)BCO も 350°C で酸素アニールを行った。この温度は過去の当研究室の研究を踏まえて決定した<sup>99</sup>。

また、この 3 試料の間で比較すると、(Dy,Gd)BCO の  $J_c$  値は (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO のものよりも明らかに低かった。この現象については次項で記述する微細組織の違いから考察する。

#### 4.4.2. 格子定数、微細組織、RE 分布

Table 4-4 に (Gd,Gd)BCO, (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO の格子定数と直方晶性  $\gamma_0$  (平均値  $\pm$  標準偏差) を列記した。

Table 4-4 Lattice constants and orthorhombicity  $\gamma_0$  for the sample pieces cut from  $L_a = 2$  mm.

Sample name	Starting materials		Lattice constants			Orthorhombicity
	RE123	RE211	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma_0$
(Gd,Gd)BCO		Gd211	3.842	3.899	11.711	$7.38 \pm 0.15$
(Gd,Dy)BCO	Gd123	Dy211	3.834	3.899	11.707	$8.40 \pm 0.12$
(Gd,Y)BCO		Y211	3.833	3.895	11.706	$8.02 \pm 0.19$
(Dy,Gd)BCO	Dy123	Gd211	3.834	3.897	11.707	$7.85 \pm 0.13$

(Gd,Gd)BCO と比較すると、(Gd,Dy)BCO と (Gd,Y)BCO は  $c$  軸長の短縮と  $\gamma_0$  の低下が見られた。Dy や Y を混合したことで RE/Ba 固溶が抑制されたことが示唆される。しかし、Dy より Y の方が固溶しにくいと考えられる一方で、 $\gamma_0$  は (Gd,Y)BCO より (Gd,Dy)BCO の方が大きかった。

(Dy,Gd)BCO の  $\gamma_0$  は  $7.85 \pm 0.13$  であった。4.1.3 項で記述した (Dy,Dy)BCO の  $\gamma_0$  は  $8.47 \pm 0.30$  であったため、Gd の混合により RE/Ba 固溶量が増大したと考えられる。

RE 混合試料である (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO については微細組織と RE 分布も評価した。Fig. 4-22 は  $L_a = 2$  mm から切り出した試料片の  $ab$  研磨面の反射電子像である。(Dy,Gd)BCO では RE123 超伝導母相に分散した RE211 粒子の著しい粗大化が見られた。4.4.1 項で述べたとおりこの試料は他の 2 試料と比較して  $J_c$  が低かったが、この RE21 粒子の粗大化がその原因であると考えられる。この最終組織における RE211 粒子のサイズの決定因子については次章で議論する。また、RE123 超伝導母相には  $\text{RE}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$  相の析出も見られた (Fig. 4-22 の観察面では観られなかったが、(Gd,Dy)BCO でもこの化合物の析出は確認された)。これは RE211 粒子微細化のために添加した Pt の量 (0.5 wt%) が過剰であったためであると考えられる。この化合物は RE = Y, Ho でこれまで報告されている<sup>197</sup>。

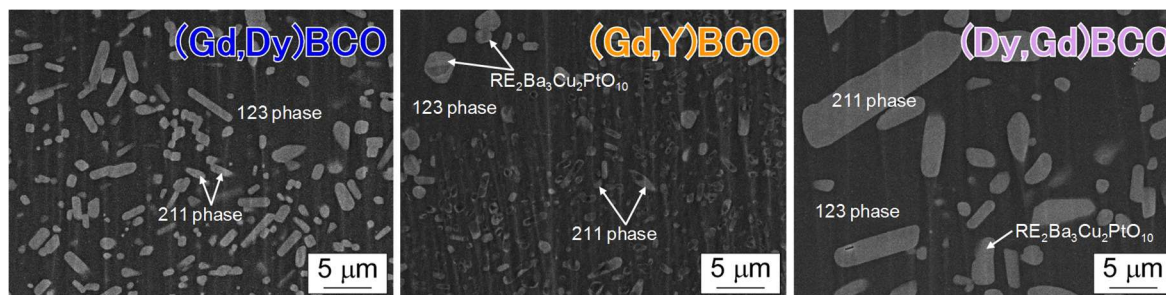


Fig. 4-22 Backscattered electron images for polished *ab*-surfaces of (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO and (Dy,Gd)BCO.

Fig. 4-23, Fig. 4-24, Fig. 4-25 に(Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO それぞれの *ab* 研磨面の二次電子像と、その面における RE' と RE'' の元素マッピングの結果を示す (RE', RE'' はそれぞれ RE123 と RE211 原料粉末由来の RE)。 (Gd,Dy)BCO と (Gd,Y)BCO では RE211 原料粉末由来の RE'' がリッチな RE211 粒子が主に観察されたが、(Dy,Gd)BCO の粗大化した RE211 粒子では初期の RE123 原料粉末由来の Dy がリッチであった。この原因についても次章で考察する。

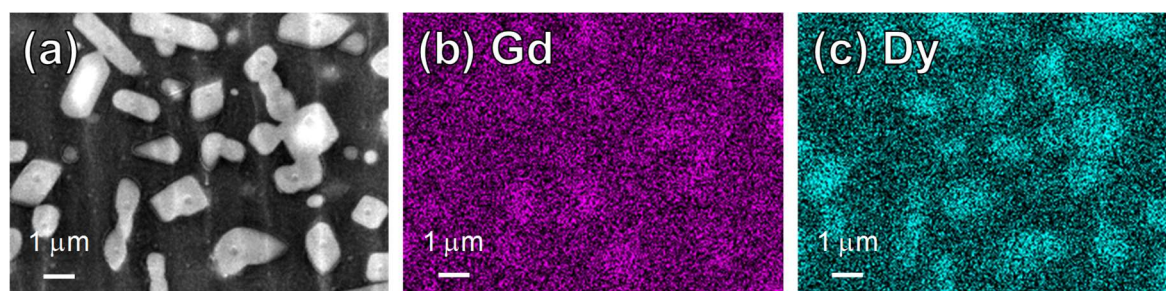


Fig. 4-23 Secondary electron image (a) and distribution of Gd (b) and Dy (c) for polished *ab*-surface of (Gd,Dy)BCO melt-textured bulk.

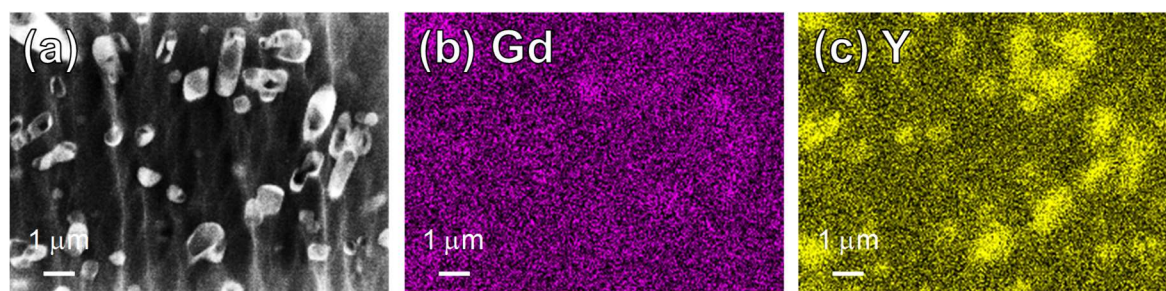


Fig. 4-24 Secondary electron image (a) and distribution of Gd (b) and Y (c) for polished *ab*-surface of (Gd,Y)BCO melt-textured bulk.

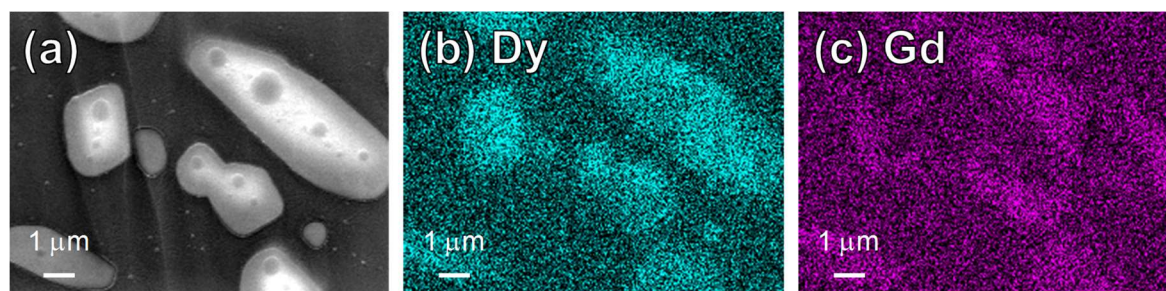


Fig. 4-25 Secondary electron image (a) and distribution of Dy (b) and Gd (c) for polished *ab*-surface of (Dy,Gd)BCO melt-textured bulk.

#### 4.4.3. 超伝導特性

まず(Dy,Gd)BCOの $L_c = 2$  mmの位置から切り出した試料片の、磁化率の温度依存性を Fig. 4-26 に、77 Kにおける $J_c$ と $F_p$ の磁場依存性を Fig. 4-27 に、他の(Dy,RE'')BCO (RE'' = Dy, Y, Ho, Er)の結果とともに示す。

(Dy,RE'')BCO の $T_c^{\text{onset}}$ は5試料の中でも比較的高い値(~92 K)であった。Gd123 は RE123 (RE = Dy, Y, Ho, Er)よりも本来の $T_c$ が高いため、Gd が一部 RE123 相に取り込まれたことで高い $T_c^{\text{onset}}$ を示したと考えられる。一方、超伝導転移の立ち上がりは比較的シャープではなかった。これは低 $T_c$ である RE/Ba 固溶領域が形成されたことを示唆する。

また、 $J_c$ や $F_p$ の値は(Dy,RE'')BCOの他の試料と比較して(Dy,Gd)BCOは低い値を示した。これは、GdがRE123相に取り込まれたことによりRE/Ba固溶量が過剰となり超伝導母相の超伝導凝縮エネルギーが低下したためと考えられる。また前項で述べたRE211粒子の粗大化も原因の一つであると予想できる。(Dy,RE'')BCOではRE''をHoやErといった重希土類元素にすることが高 $J_c$ 化に適することが分かった。

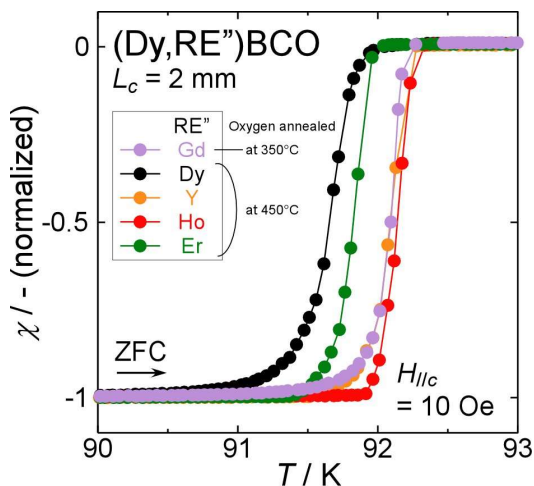


Fig. 4-26 Temperature dependences of magnetization for (Dy,RE'')BCO (RE'' = Gd, Dy, Y, Ho and Er).

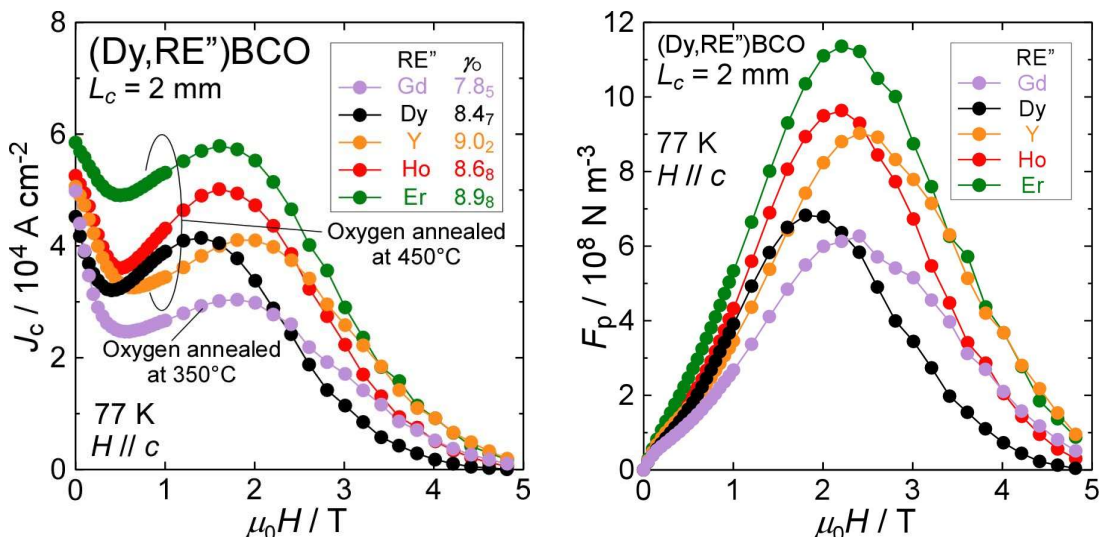


Fig. 4-27 Magnetic field dependences of  $J_c$  (left) and  $F_p$  (right) at 77 K for (Dy,RE'')BCO (RE'' = Gd, Dy, Y, Ho and Er).

次に(Gd,RE'')BCO (RE'' = Gd, Dy, Y)の磁化率の温度依存性を Fig. 4-28 に、77 Kにおける  $J_c$  と  $F_p$  の磁場依存性を Fig. 4-29 に示す。 $T_c$  の値の大小関係は Gd123, Dy123, Y123 のものの大小関係を反映したものであった。 $J_c$  特性を見ると、第2ピークはRE混合を行っていない(Gd,Gd)BCO が最も大きかった。ただし  $F_p$  の磁場依存性からは、4 T以上の高磁場ではRE混合試料の方が高いピンニング力を有することが分かる。RE/Ba固溶の抑制により母相の強い超伝導が高磁場まで維持されることが示唆された。高磁場ではRE混合試料が有利であるという傾向は(Dy,RE'')BCO の  $F_p$  の磁場依存性でも見られたものである。

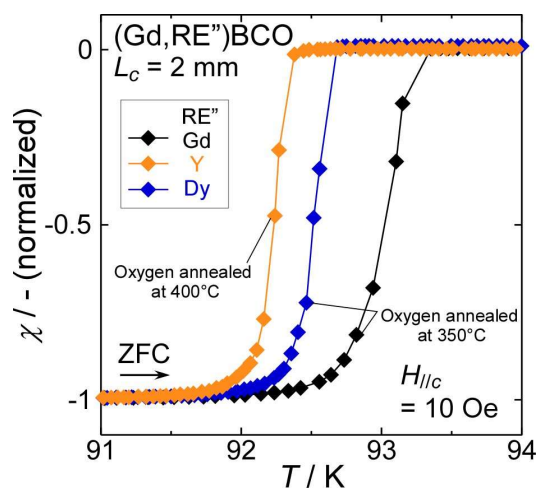


Fig. 4-28 Temperature dependences of magnetization (left) for (Gd,RE'')BCO (RE'' = Gd, Dy and Y).

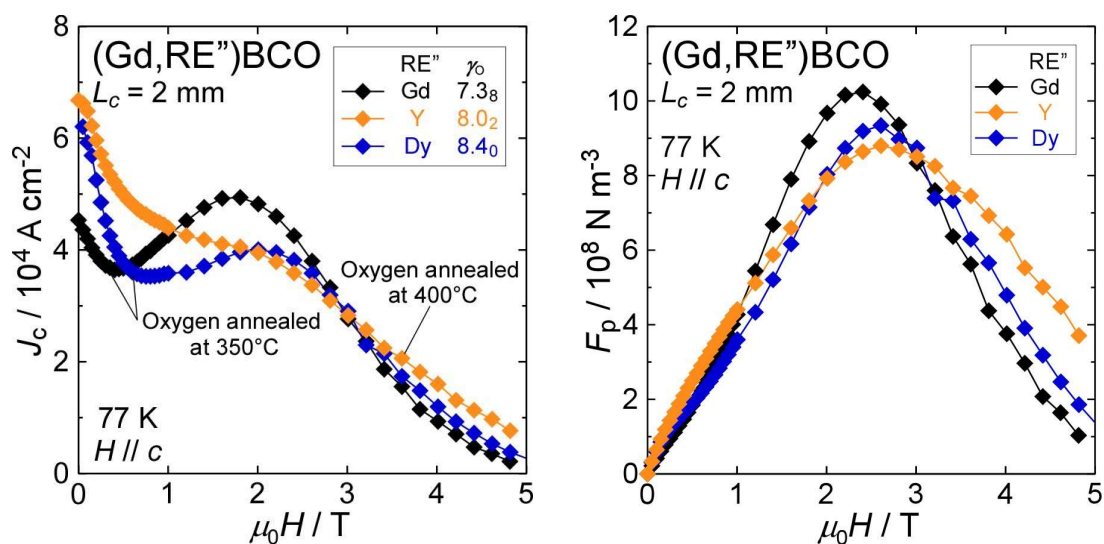


Fig. 4-29 Magnetic field dependences of  $J_c$  (center) and  $F_p$  (right) at 77 K for (Gd,RE'')BCO (RE'' = Gd, Dy and Y).

## 4.5. 重希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルク

本節では RE123 原料粉末に用いた RE' が Ho もしくは Er の試料について記述する。

育成した (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO, (Er,Er)BCO の上面の写真を Fig. 4-30 に示す。すべての試料についてシングルドメインのバルクの育成に成功した。試料片に対する酸素アニールは 450°C で行った。



Fig. 4-30 Top views of (Ho,Ho)BCO (a), (Ho,Er)BCO (b), (Er,Er)BCO (c).

### 4.5.1. 格子定数、微細組織、RE 分布

Table 4-5 に (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO, (Er,Er)BCO の格子定数と直方晶性  $\gamma_0$  (平均値  $\pm$  標準偏差) を列記した。Ho<sup>3+</sup> は Ba<sup>2+</sup> サイトへの固溶は少ない RE であるが、(Ho,Er)BCO では (Ho,Ho)BCO よりも  $\gamma_0$  が大きくなっており、Er を混合したことで RE123 相での RE/Ba 固溶がさらに抑制されたことが分かる。

Table 4-5 Lattice constants and orthorhombicity  $\gamma_0$  for the sample pieces cut from  $L_a = 2$  mm.

Sample name	Starting materials		Lattice constants			Orthorhombicity
	RE123	RE211	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma_0$
(Ho,Ho)BCO	Ho123	Ho211	3.820	3.886	11.691	$8.50 \pm 0.26$
(Ho,Er)BCO		Er211	3.819	3.886	11.686	$8.60 \pm 0.27$
(Er,Er)BCO	Er123	Er211	3.815	3.886	11.677	$9.18 \pm 0.34$

RE 混合試料である (Ho,Er)BCO の  $L_a = 2$  mm から切り出した試料片の  $ab$  研磨面の反射電子像を Fig. 4-31 に示す。微細な RE211 粒子が母相に分散した組織が観られた。前節の (Gd,Dy)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Gd)BCO では Pt を含む RE<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>PtO<sub>10</sub> 相の析出が観察された一方で、(Ho,Er)BCO では Ba<sub>4</sub>Pt<sub>1-x</sub>Cu<sub>2-x</sub>O<sub>9-z</sub> 相の析出が確認された。この化合物の析出はこれまで Kim らが報告している<sup>198</sup>。

Fig. 4-32 は (Ho,Er)BCO の  $ab$  研磨面の二次電子像と、同面の Ho と Er の元素マッピングの結果である。RE211 原料粉末由来の Er がリッチな RE211 粒子が多く、5  $\mu\text{m}$  を超す長径を有する大きめの粒子は中心が Er-rich、周囲が Ho-rich であった。

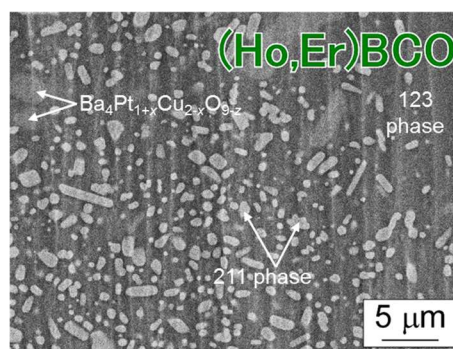


Fig. 4-31 Backscattered electron images for polished  $ab$ -surfaces of (Ho,Er)BCO.

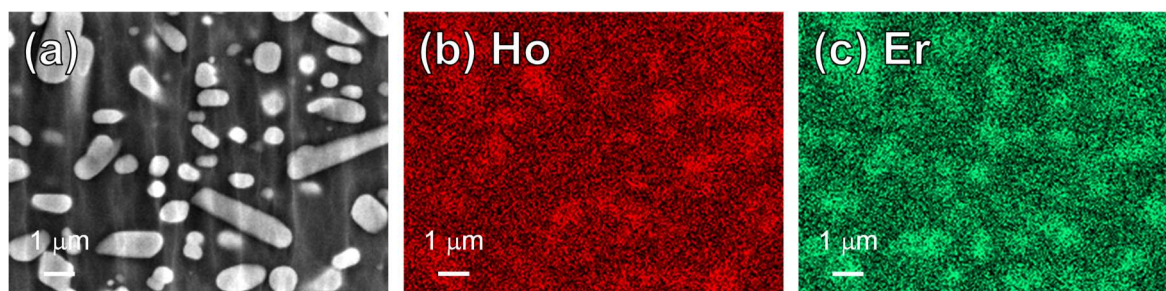


Fig. 4-32 Secondary electron image (a) and distribution of Ho (b) and Er (c) for polished  $ab$ -surface of (Ho,Er)BCO melt-textured bulk.

#### 4.5.2. 超伝導特性

Fig. 4-33 に (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO, (Er,Er)BCO の磁化率の温度依存性を、Fig. 4-34 に 77 K における  $J_c$  と  $F_p$  の磁場依存性を、それぞれ示す。RE 混合試料である (Ho,Er)BCO は他の 2 試料と比べて  $T_c$  は低かったものの、顕著な  $J_c$  の第 2 ピークを示した。 $F_p$  の磁場依存性でピークが現れた磁場は、(Ho,Er)BCO では (Ho,Ho)BCO や (Er,Er)BCO よりも低かった。

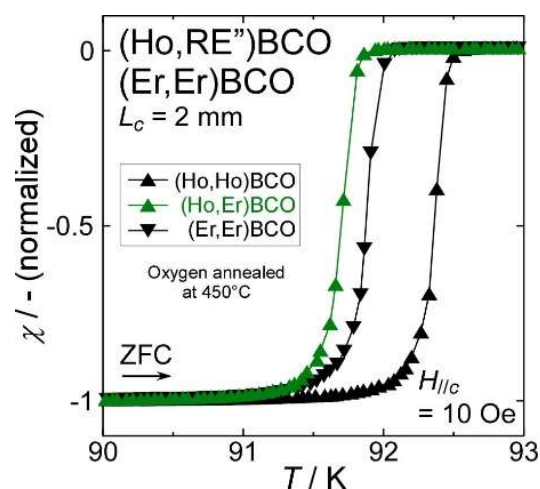


Fig. 4-33 Temperature dependences of magnetization for (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO and (Er,Er)BCO.

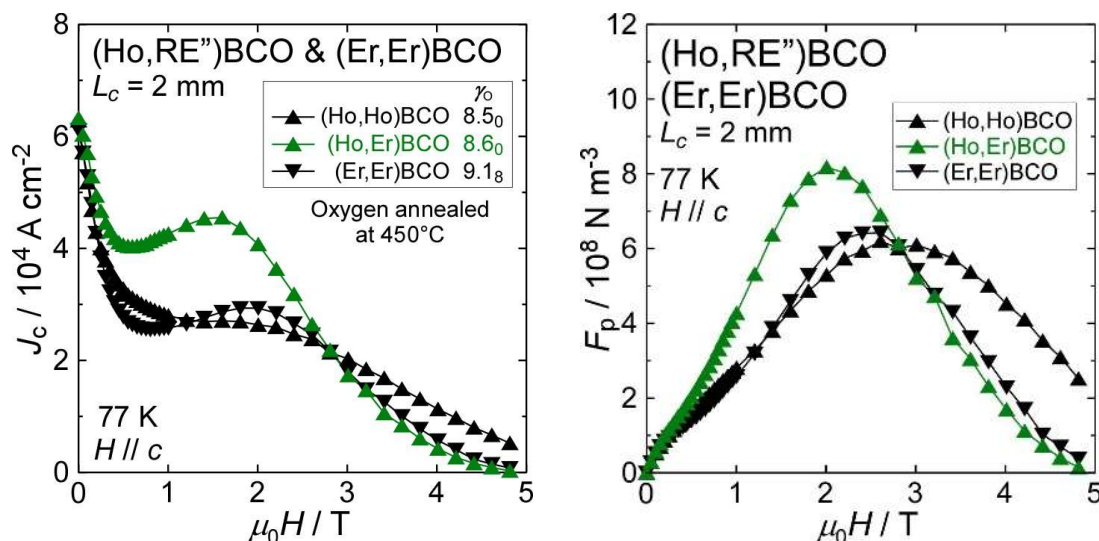


Fig. 4-34 Magnetic field dependences of  $J_c$  (center) and  $F_p$  (right) at 77 K for (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO and (Er,Er)BCO.

### 4.5.3. 高酸素分圧下でのアニールの効果

$\text{Ho}^{3+}$ と $\text{Er}^{3+}$ は $\text{Ba}^{2+}$ サイトへの固溶は少ないREであるが、それにもかかわらず生じた大きな $J_c$ の第2ピークは、酸素欠損もしくは構造的な欠陥に由来するピンニングセンターによるピークである可能性が考えられる。そこで酸素欠損ピンによるピークであるかどうかを調べるため、酸素欠損を大幅に低減するための高酸素分圧下でのポストアニールを行い、その前後での超伝導特性を比較した。

高酸素分圧下でのポストアニールは、従来の酸素アニール( $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $> 100 \text{ h}$ )の後に、熱間静水圧プレス(HIP)装置 (KOBELCO:  $\text{O}_2\text{-Dr. HIP}$ )を用いて追加した。HIPの条件は $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $8 \text{ h}$ である。本実験は $L_c = 3 \text{ mm}$ の位置から切り出した試料片で用いて行った。

Fig. 4-35はHIP前後の3試料の磁化率の温度依存性と77 Kにおける $J_c$ の磁場依存性である。 $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $8 \text{ h}$ の酸素アニールによりRE123相の酸素欠損由来のピンニングセンターはほとんどなくなったと考えられ、3試料とも $J_c$ の第2ピークは小さくなった。しかし依然として(Ho,Er)BCOでは顕著な第2ピークが見られ、1–3 Tでの $J_c$ の値は他の2試料より高かった。このことから(Ho,Er)BCOの超伝導母相には、キャリア濃度に依存しない何かしらの幾何学的なピンニングセンターが存在する可能性が考えられる。

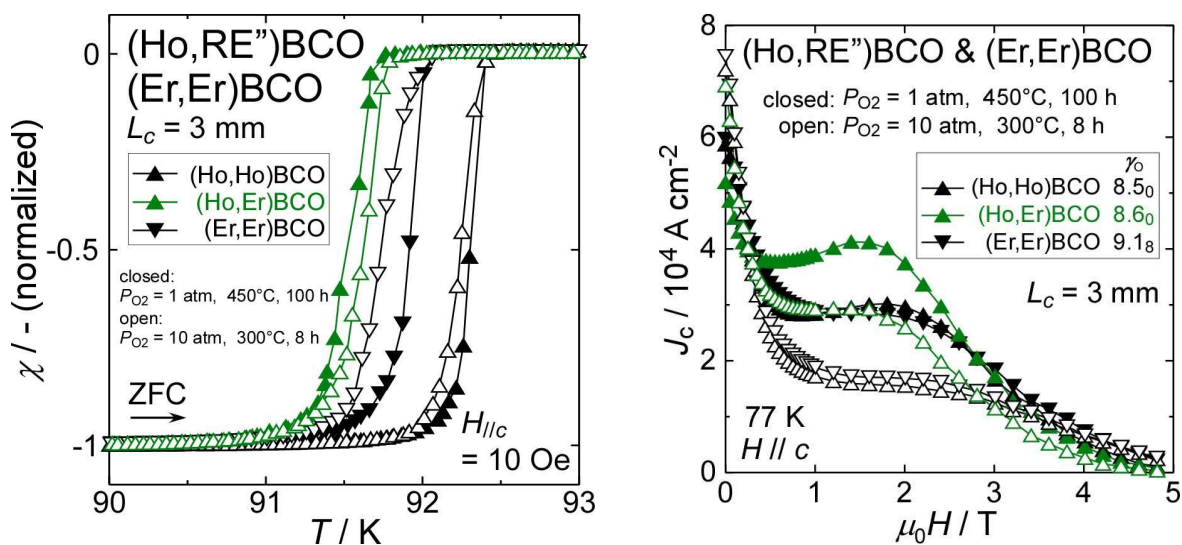


Fig. 4-35 Temperature dependences of magnetization (left), magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K (right) for (Ho,Ho)BCO, (Ho,Er)BCO and (Er,Er)BCO before/after high  $P_{\text{O}_2}$  annealing.

### 4.5.4. TEMによる微細組織観察

(Ho,Er)BCOの超伝導母相には、イオン半径の異なる2種類が混在するために微細な格子の歪みが生じ、その領域が磁場中で磁束ピンニングセンターとしてはたらいた可能性が考えられる。そこでTEMを用いて(Ho,Er)BCOの微細組織を観察した。



Fig. 4-36 に(Ho,Er)BCO の  $L_a = 1$  mm の位置から切り出した試料片の  $ac$  研磨面の透過電子顕微鏡像を示す。数箇所観察した結果、いずれの領域でも  $c$  軸配向した RE123 相に濃淡のむらや歪曲した縞が観られた。局所組成分析の結果、濃淡の異なる領域における組成の違いに系統性はなかった。この濃淡には周期性がないため試料の厚さの違いによるものではないと予想される。

第3章で作製した YBCO バルク(#4)の  $L_a = 1$  mm の位置から切り出した試料片の  $ac$  研磨面の透過電子顕微鏡像を Fig. 4-37 に示す。本章の試料とは原料粉末や育成条件が若干異なるため単純には比較できないが、参考として掲載する。1 種類の RE から作製したこの試料では、(Ho,Er)BCO で観察されたような微細な濃淡のむらや歪曲した縞は見られなかった。~10 nm 間隔で濃淡の変化が観察されたが、これは試料の厚みの変化したためであると考えられる。

以上より、(Ho,Er)BCO で観察された特徴は、イオン半径が異なる RE を 2 種類用いたことにより生じた格子の歪みに起因する可能性が考えられる。この起源を突き止めるためには、より詳細な微細組織観察が必要である。

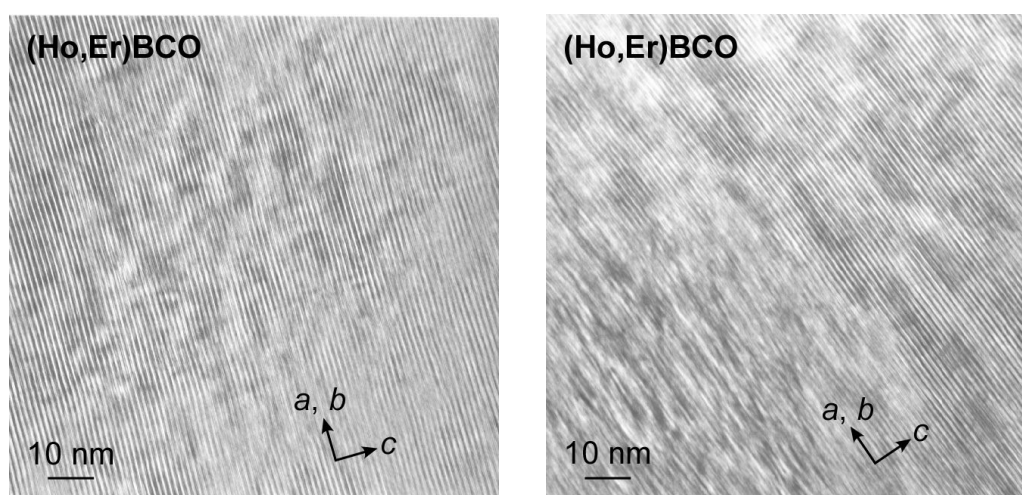


Fig. 4-36 TEM images for polished  $ac$ -surfaces for (Ho,Er)BCO.

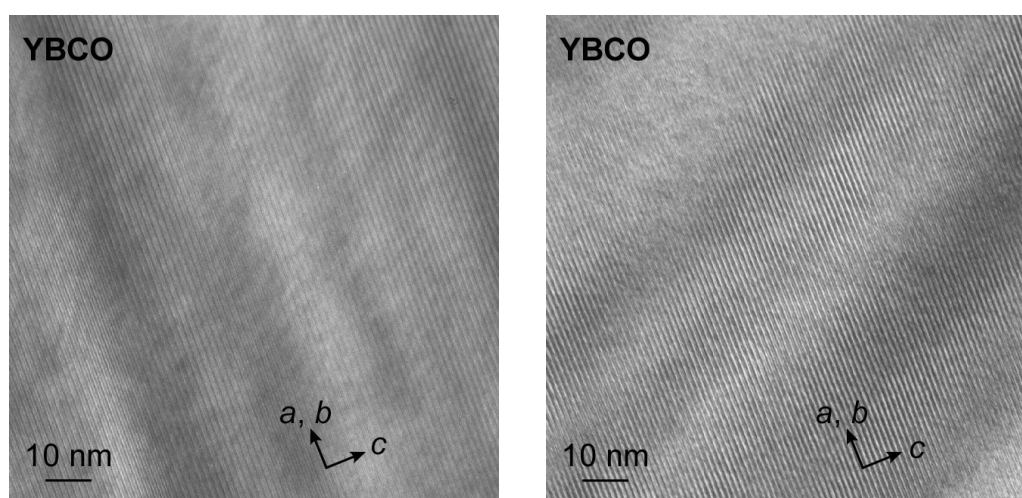


Fig. 4-37 TEM images for polished  $ac$ -surfaces for YBCO prepared in chapter 3.

#### 4.6. 低温・高磁場までの $J_c$ 特性

REBCO 溶融凝固バルクを用いた強力磁石装置の操作温度は冷凍機冷却による 20 – 60 K であると想定される。そのため、77 K よりも低温での  $J_c$  特性改善も重要である。本節では、低温・高磁場の  $J_c$  特性が RE123 母相によってどのように変化するかを評価する。

Fig. 4-38 に(Dy,Er)BCO と(Ho,Er)BCO の 20, 40, 50, 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。この(Dy,Er)BCO は Fig. 4-13 のものと同一の試料片である。77 K での測定は SQUID を、60 K 以下での測定は東北大学金属材料研究所の VSM を用いて行った。(Dy,Er)BCO の 50 K, ~10 T および(Ho,Er)BCO の 50 K, ~12 T に見られる  $J_c$  の降下は、VSM の磁場掃引速度の変更によるもので、本質的なものでないことに注意する。

50 K まで温度を下げるにつれ  $J_c$  の第 2 ピークがブロードになる様子が観測された。しかしいずれの試料も 40 K では、50 K で見られたピークと比較するとブロードではないピーク(図中で三角形で示す)が 2–3 T に現れ、10 T 以上にも曲線の肩状の変化が観られた。これは、77 K では 1 つしか見られなかったピークが温度を下げるにつれ分裂していき、40 K で完全に分かれたことを示唆する。

また、20 K まで温度を下げると、 $J_c$  はゼロ磁場近傍で  $> 10^6 \text{ A cm}^{-2}$  となることが明らかとなった。(Dy,Er)BCO と(Ho,Er)BCO を比較すると、20 – 50 K での 10 T 以上の高磁場領域では(Ho,Er)BCO の方が高  $J_c$  を維持した。

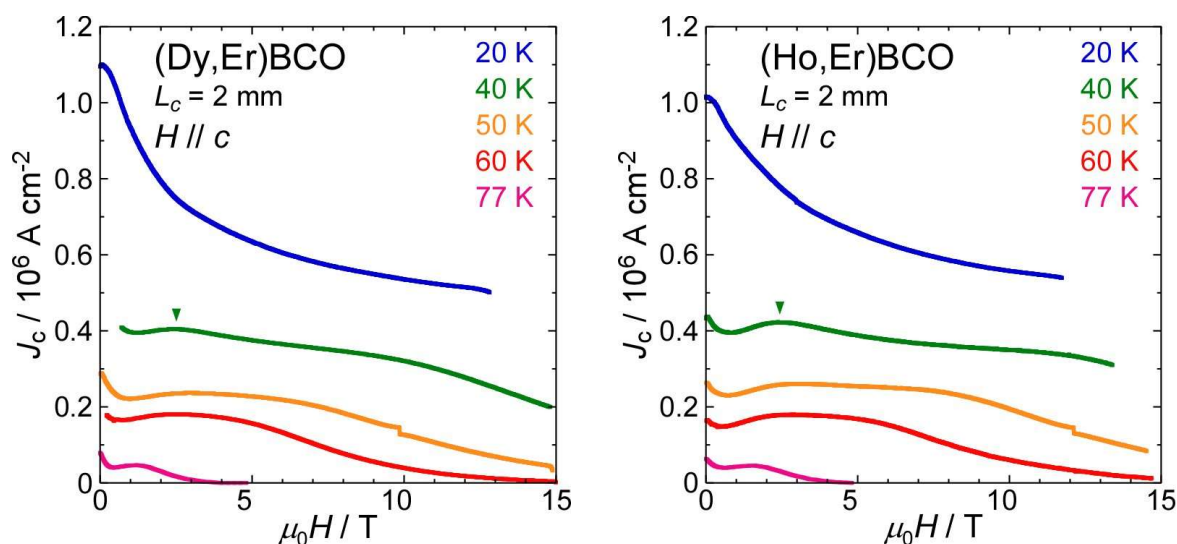


Fig. 4-38 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 20, 40, 50, 60 and 77 K for (Dy,Er)BCO (left) and (Ho,Er)BCO (right) measured at IMR of Tohoku Univ.

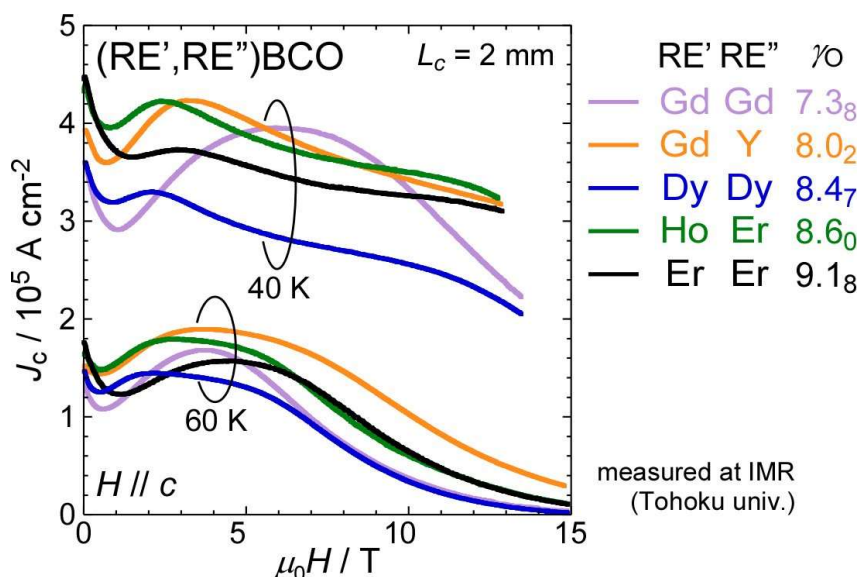


Fig. 4-39 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 40 and 60 K up to  $\sim 15$  T for (Gd,Gd)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Ho,Er)BCO and (Er,Er)BCO measured at IMR of Tohoku Univ.

Fig. 4-39 に本研究で作製した(Gd,Gd)BCO, (Gd,Y)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Ho,Er)BCO, (Er,Er)BCO の 40 および 60 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。40 K における  $J_c$  の第 2 ピークの分裂は(Gd,Gd)BCO 以外で観られた。それに伴い、RE 混合 REBCO バルクが 40 K において高磁場まで高い  $J_c$  を示した。

Fig. 4-40, Fig. 4-41, Fig. 4-42, Fig. 4-43 に 40, 60 K における  $J_c$  の磁場微分  $\Delta J_c / \Delta B$  の磁場依存性を示す。図中の赤線は 9 次の多項式での回帰曲線である。 $J_c$ - $B$  曲線におけるピークの分裂はこれらの結果からも確認できる。特に Fig. 4-42 の(Ho,Er)BCO の 40 K のデータでは、2つのピークが顕著に観られるため、Fig. 4-39 でも変曲点があることが容易に分かる。

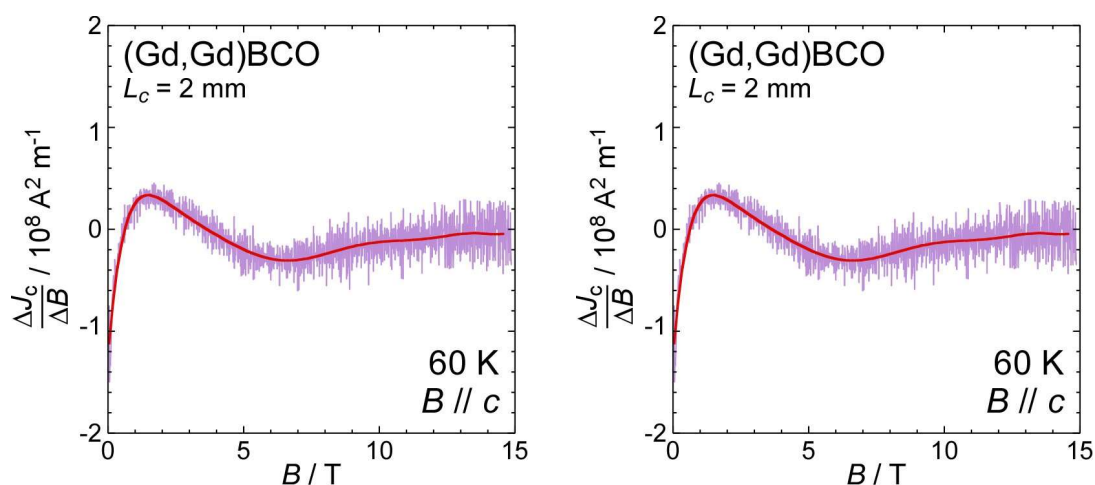


Fig. 4-40 Magnetic field dependences of  $\Delta J_c / \Delta B$  for (Gd,Gd)BCO at 40 K (left) and 60 K (right)

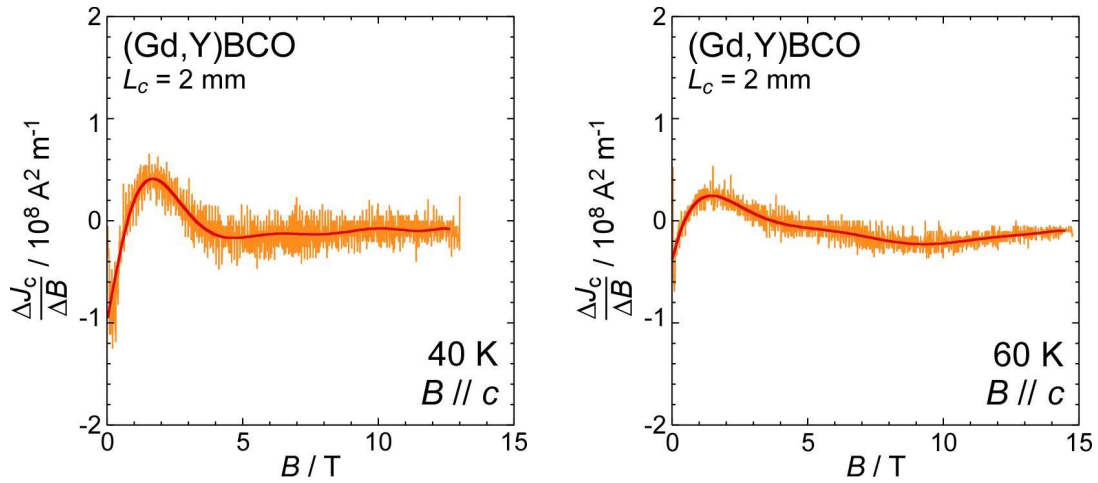


Fig. 4-41 Magnetic field dependences of  $\Delta J_c / \Delta B$  for (Gd,Y)BCO at 40 K (left) and 60 K (right)

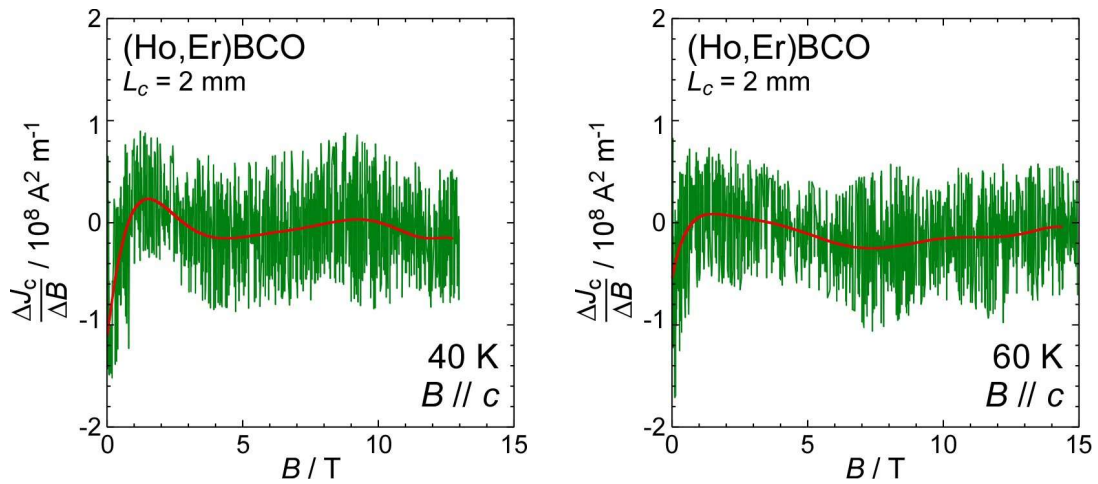


Fig. 4-42 Magnetic field dependences of  $\Delta J_c / \Delta B$  for (Ho,Er)BCO at 40 K (left) and 60 K (right)

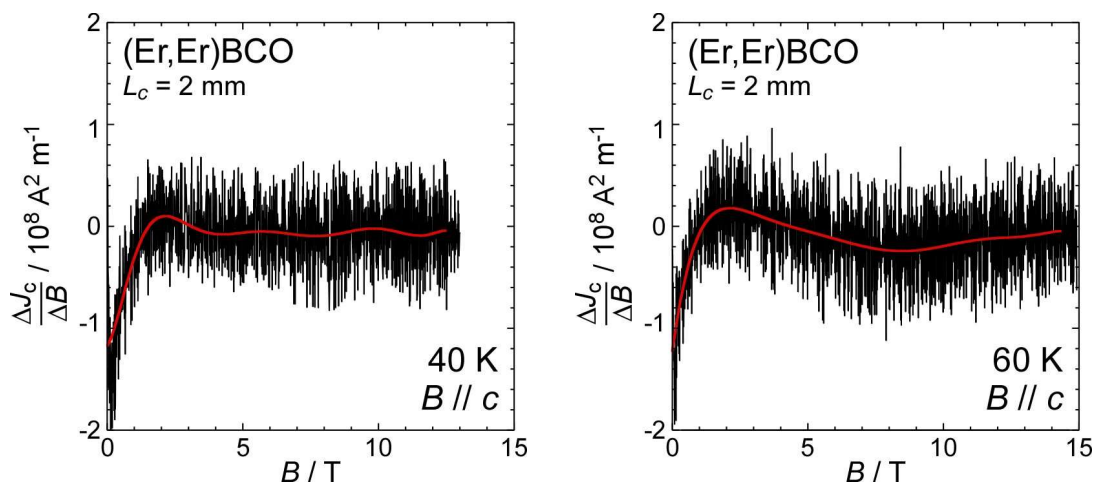


Fig. 4-43 Magnetic field dependences of  $\Delta J_c / \Delta B$  for (Er,Er)BCO at 40 K (left) and 60 K (right)

これらの試料の 40 K における  $J_c$ - $B$  曲線について、2–3 T の低磁場で観られるピークは、温度によらず同じ磁場で現れる幾何学的なピンニングセンター (例: 双晶) によるもの、10 T 以上の高磁場で観られるピークは、低温になるほど高磁場側に現れる化学的なピンニングセンター (例: 酸素欠損) によるものであると想定される。

(Gd,Gd)BCO で 40 K でもピークの分裂が観られなかった原因は、過剰な RE/Ba 固溶により化学的なピンニングセンターがはたらく磁場が低くなったためであると考えられる。

## 4.7. 直方晶性と磁束ピンニング力の系統的な変化

### 4.7.1. RE/Ba 固容量の推定

本研究における(RE',RE'')BCO バルクの RE123 母相における RE/Ba 固容量を見積もるために、初期組成を  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  ( $x = 0, 0.01, 0.02$ ) として作製した Y123 多結晶体<sup>36</sup>での直方晶性 $\gamma_0$ と比較する。なお、 $x = 0.01, 0.02$  の試料は Y/Ba 固溶を促進させるために高圧酸素雰囲気下( $P_{O_2} = 0.35$  MPa)で焼成したものである。 $x = 0, 0.01, 0.02$  の試料の $\gamma_0$ はそれぞれ 9.0<sub>8</sub>, 7.7<sub>7</sub>, 6.9<sub>0</sub>であった。本研究の試料は $\gamma_0$ が 7.0 以上であったため、試料間での RE/Ba 固容量の変化は 2%以下であったと予想できる。この事実は、RE 混合により RE/Ba 固容量を非常に低濃度の幅で制御でき、その結果ピンニング力を向上できることを示唆する。

### 4.7.2. 77 K におけるピンニング特性

RE/Ba 固容量の大小を表す直方晶性 $\gamma_0$ を指標に、ここまでの結果をまとめる。 $\gamma_0$ が小さな試料ほど RE/Ba 固容量が多いことに対応していると考えられる。まず、77 K における  $F_p$  の最大値  $F_{p,max}$  と  $\gamma_0$  の関係を Fig. 4-44 に示す。RE123 原料粉末由来の RE' (= Gd, Dy, Y, Ho, Er) によって形状を変えているシンボルは、本章で記した各試料の 77 K における  $J_c$  の磁場依存性でのものと同じである。

RE' = Y の場合は $\gamma_0$ が小さくなるほど、RE' = Dy もしくは Ho の場合は $\gamma_0$ が大きくなるほど高い  $F_{p,max}$  を示した。初期の RE123 原料粉末の RE によって、高  $F_p$  を示すために RE/Ba 固容量を増減どちらに制御するべきかが異なる可能性が考えられる。最も高い  $F_p$  を示した試料は(Dy,Er)BCO であった。一方、RE' = Gd の 3 試料では $\gamma_0$ による系統性は観られず、RE を混合していない(Gd,Gd)BCO が最も高い  $F_{p,max}$  を示した。

Fig. 4-44 には前項での結果に基づいて過剰 RE 量が 0 および 1% のラインをひいた。この微妙な RE/Ba 固容量の変化で  $F_p$  特性が大きく変化することが分かる。RE 混合はこのような RE/Ba 固容量の精密な制御に有効であることが期待できる。

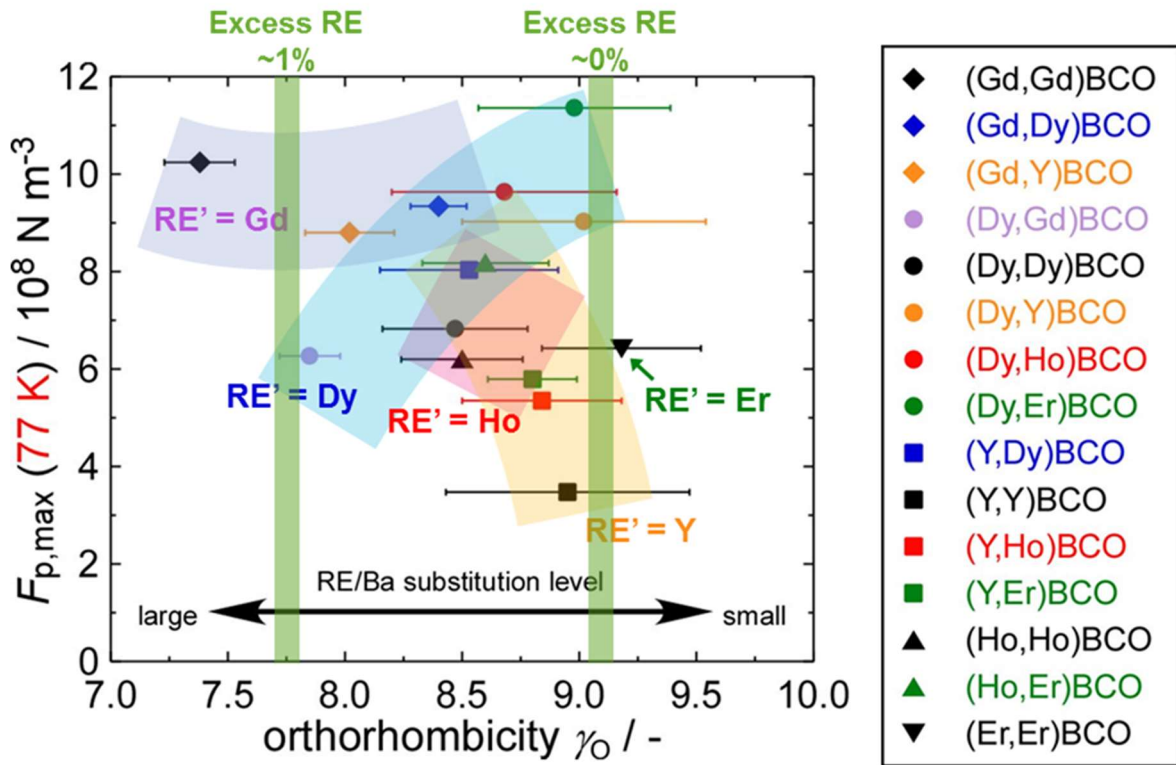


Fig. 4-44 Relationship between orthorhombicity  $\gamma_0$  and  $F_{p,max}$  at 77 K for (RE',RE'')BCO.

#### 4.7.3. 60 K におけるピンニング特性

Fig. 4-45 は、60 K における  $J_c$  の磁場依存性を高磁場まで評価した 6 試料の、60, 77 K における  $F_{p,max}$  と  $\gamma_0$  の関係である。  $10^8 - 10^9 \text{ N m}^{-3}$  である 77 K での  $F_{p,max}$  と比較すると、60 K での  $F_{p,max}$  は  $10^9 - 10^{10} \text{ N m}^{-3}$  と約 10 倍の値であった。初期の RE123 原料粉末の RE' が Gd の場合、Y の場合、重希土類元素(Ho, Er)の場合で分類すると、いずれの場合も 77 K では  $\gamma_0$  が小さい試料、すなわち RE/Ba 固容量が多い試料が高い  $F_{p,max}$  を示した。一方 60 K では、RE' が Y, Ho, Er の場合はほぼ同じ  $F_{p,max}$  の値をとった。また、Gd の場合は大小関係が逆転し  $\gamma_0$  が大きな試料の方が高い  $F_{p,max}$  を示した。以上より、低温では RE/Ba 固容量が少ない試料の方が優れたピンニング特性を有することが示唆された。

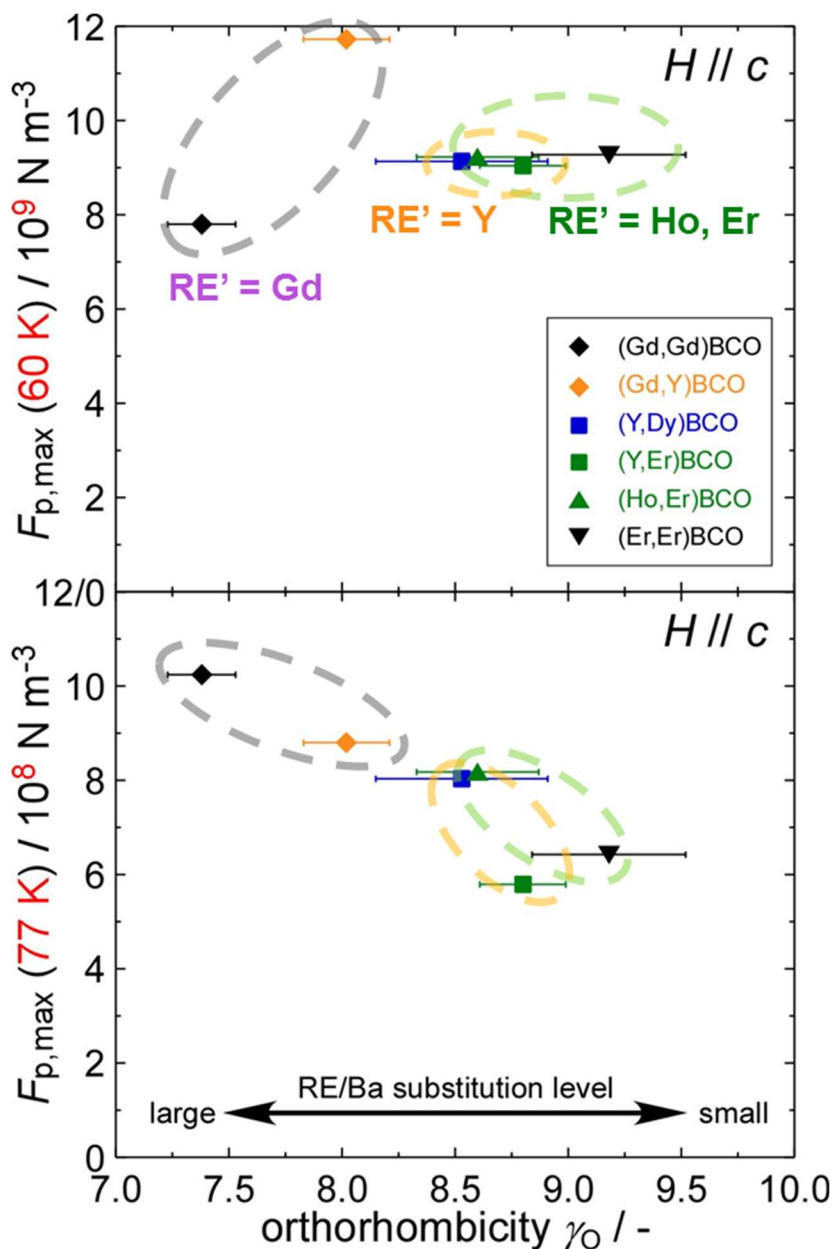


Fig. 4-45 Relationship between  $\gamma_0$  and  $F_{p,max}$  at 60 K (top) and 77 K (bottom) for (Gd,Gd)BCO, (Gd,Y)BCO, (Y,Dy)BCO, (Y,Er)BCO, (Ho,Er)BCO and (Er,Er)BCO.

#### 4.8. 第4章のまとめ

77 K やより低温における  $J_c$  特性のさらなる改善に向け、REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果を、1 – 2 種類の RE を含む REBCO 溶融凝固バルクの超伝導特性から系統的に評価した。

初期の RE123 原料粉末由来の RE' が Gd や Dy といった中希土類元素の場合、RE211 原料粉末の RE'' に重希土類元素や Y を用いると 77 K で高い  $J_c$  を示すことが明らかになった。また RE 混合により、 $J_c$  の第 2 ピークがより高磁場側に現れた。

初期の RE123 原料粉末由来の RE が Y や重希土類元素(Ho や Er)の場合、RE 混合により 77 K での  $J_c$  が向上することが分かった。

40 K では、RE 混合 REBCO バルクでは  $J_c$  の第 2 ピークが分裂し、その結果それらの試料は高磁場まで高  $J_c$  を維持した。また、低温では RE/Ba 固溶量が少ない試料の方が高いピンニング力を示すことが示唆された。以上より、低温・高磁場応用には Y や重希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルクが適することが明らかとなった。

Fig. 4-46 に本研究で想定される磁気相図を示す。欠陥の少ない RE123 単結晶であれば、低温において磁場が大きくなるにつれ、磁束が完全な格子を組んだ Bragg グラス相から、ランダムなピンニングセンターにより効率的にピン止めされた磁束ガラス相へ秩序-無秩序転移を起こし、その結果  $J_c$  の第 2 ピークが生じる<sup>199</sup>。少なからず欠陥を有する REBCO バルクでは Bragg グラス相が存在する証拠はないが、低磁場においては Bragg グラス相に似た秩序性の高い状態が存在し、磁場強度によりその秩序性が変化すると想定できる。RE/Ba 固溶量が少ない場合、この秩序-無秩序転移の転移線は高磁場側に存在すると考えられるが、固溶由来のピンニングセンターは減少する。逆に固溶量が多い場合は転移線が低磁場側に存在し、高磁場での超伝導特性が劣化すると考えられる。優れたピンニング特性を維持しつつ高磁場まで高  $J_c$  を示すバルク開発は、RE 混合により最適固溶組成に調節することで可能となることが示唆される。そのため、高磁場応用に向けた RE/Ba 固溶制御には RE 混合が非常に有効な手法であることが明らかとなった。

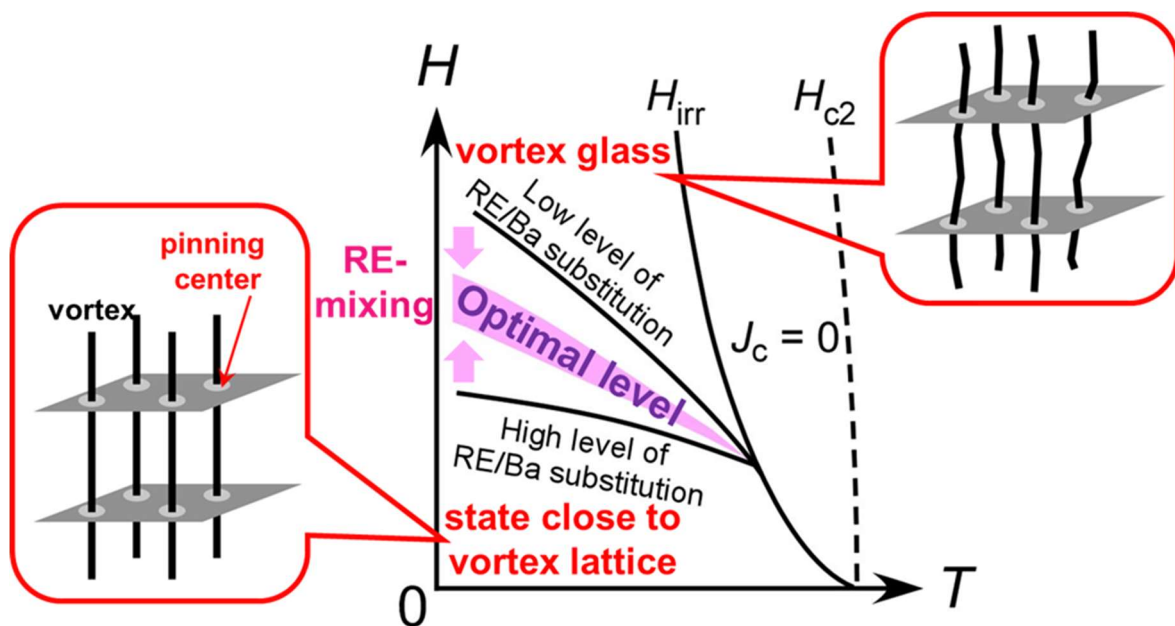


Fig. 4-46 Schematic illustration of vortex-matter phase diagram in this study.

一方で、RE/Ba 固溶量が近い試料で比較すると RE 混合 REBCO バルクの方が高い  $F_p$  を示したことから、RE 混合による  $J_c$  特性の改善効果が RE/Ba 固溶の制御だけによるものでなく、組織の違いにもよる可能性も示唆された。イオン半径の異なる 2 種類の RE を用いたことで生じた格子の歪みがピンニング力強化に寄与したことが考えられる。この起源を突き止めるためには、より詳細な微細組織観察が必要である。



## 4.9. 第4章の補遺

## 4.9.1. REによる格子定数と直方晶性の変化

(RE',RE'')BCOバルクのREの平均イオン半径とRE123相の $a$ ,  $b$ ,  $c$ 軸長および直方晶性 $\gamma_0$ の関係をFig. 4-47に示す。直線は線形の回帰曲線である。(RE',RE'')BCOバルクは初期の原料粉末をRE' : RE'' = 7 : 6 (物質質量比)となるように混合して作製したため、最終組織のRE123母相中でのRE比も同じであると仮定し、REの平均イオン半径は $(7r(\text{RE}') + 6r(\text{RE}'')) / 13$ とした( $r(\text{RE})$ : REのイオン半径)。 $a$ ,  $b$ ,  $c$ 軸長いずれもREの平均イオン半径が増加するにつれ系統的に伸長したが、 $b$ 軸長は $a$ ,  $c$ 軸長と比較して相関性が低く、平均イオン半径と $b$ 軸長の大小関係が逆転した試料もあった。平均イオン半径と比較して $b$ 軸長が短い試料は正方晶に近いことが想定される。直方晶性 $\gamma_0$ はREのイオン半径にも依存する値であるが、RE/Ba固容量の大小を反映した値でもあると考えられる。

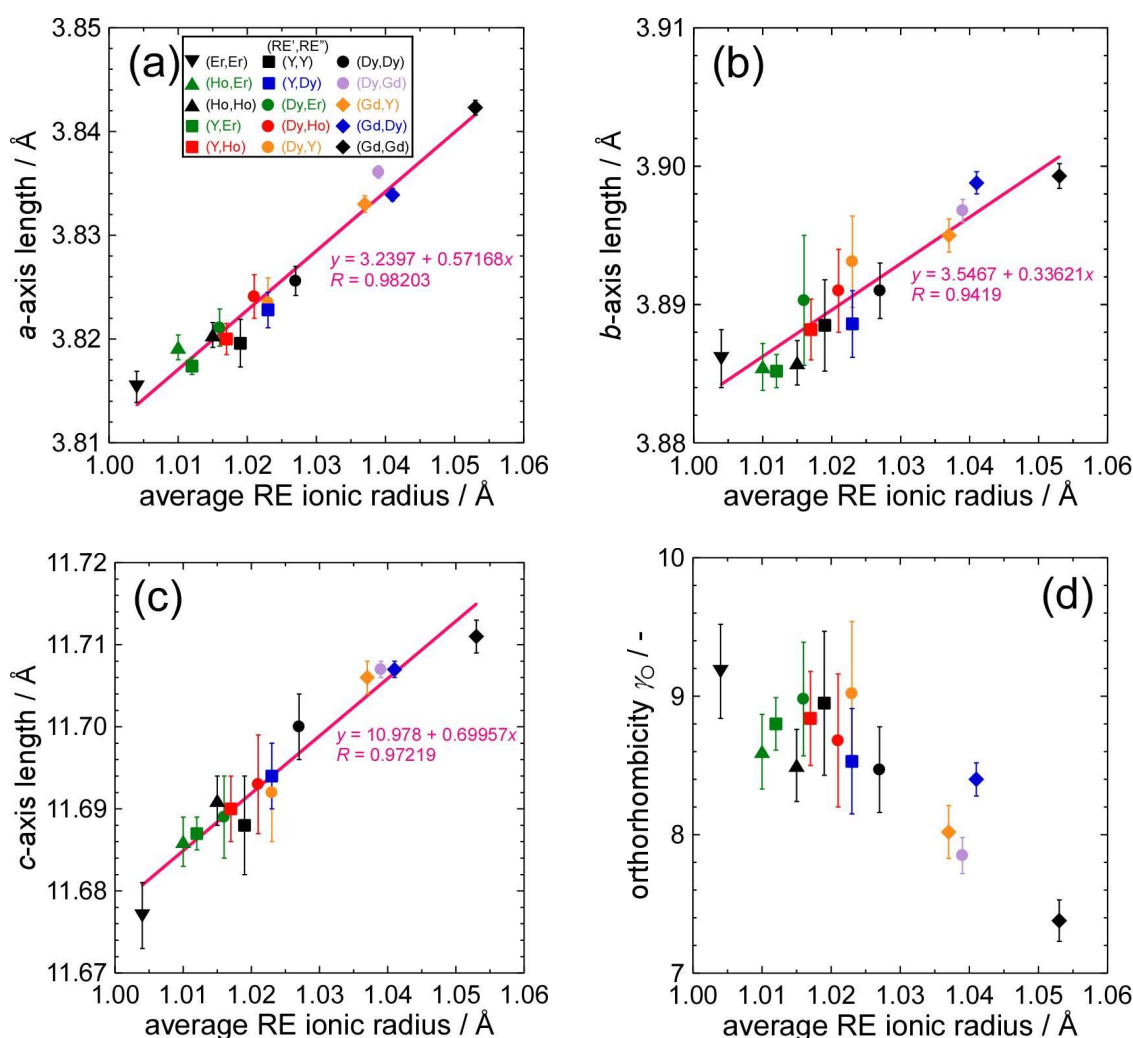


Fig. 4-47 Dependences of  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axis lengths (a)(b)(c) and orthorhombicity  $\gamma_0$  (d) of RE123 phases on average RE radius  $((7r(\text{RE}') + 6r(\text{RE}'')) / 13)$  for (RE',RE'')BCO melt-textured bulks.

## 第5章

### RE 混合バルクの RE211 粒子のサイズ決定因子

RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクにおける RE211 粒子のサイズの支配因子の解明を目的に、試料の部分溶融状態における RE 分布を評価した。溶融過程の最高保持温度から急冷させた試料の微細組織を観察した結果、最終組織における RE211 粒子のサイズの大小関係は部分溶融状態の時点で決定することが分かった。また組成分析の結果、RE123 の包晶温度や RE の液相への溶解度の違いにより、部分溶融状態での RE211 粒子の成長の進行が変化することが示唆された。RE123 と RE211 の初期原料粉末の間で異なる RE を用いる際は、イオン半径の大きな RE を RE123 原料に、イオン半径の小さな RE を RE211 原料に用いることが、最終組織での RE211 析出物の粗大化を抑制し高  $J_c$  の達成につながることを示された。

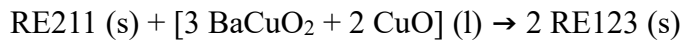
#### 5.1. 背景

##### 5.1.1. RE211 粒子による磁束ピンニング

バルク育成のための過程において、高温安定相かつ非超伝導相である  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  (RE211)相は以下の反応式に従って RE123 相の分解により生じる。



また、RE123 相の結晶成長は以下の反応式に従って、RE211 相と RE が欠乏した液相との包晶反応により進行する。



この包晶反応により、Fig. 5-1 に示すように RE123 超伝導母相中に RE211 粒子が分散した組織が得られる。

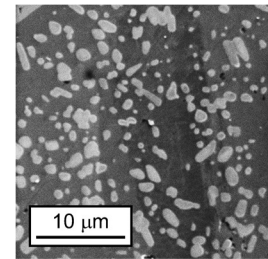


Fig. 5-1 Secondary electron image for polished *ab*-surface of YBCO melt-textured bulk.

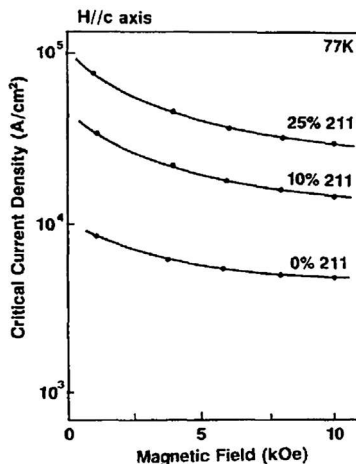


Fig. 5-2 Magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K for YBCO bulks with different Y211 contents.<sup>20</sup>

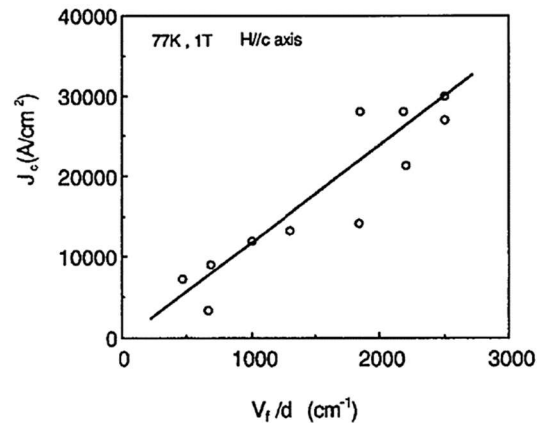


Fig. 5-3 Plot of  $J_c$  (77 K, 1 T) vs.  $V_f/d$  of Y211 particles for various YBCO bulks with different Y211 contents and sizes.<sup>21</sup>

最終組織における RE211 粒子の量は初期組成で制御することができる。Fig. 5-2 に初期の組成や育成条件を変更し Y211 粒子の量を制御した YBCO バルクの  $J_c$  の磁場依存性を示す<sup>200</sup>。Y211 相の増加に伴い  $J_c$  が向上したことが明らかである。このことより、RE211 粒子のサイズは RE123 におけるコヒーレンス長より数オーダー大きい、磁束ピンニングには寄与することが分かる。そのため、バルクの育成の際は、RE211 相を含む初期組成から出発することが一般的である (RE211 相の追加は結晶成長速度の増大にも寄与する<sup>201</sup>)。Fig. 5-3 は、Y211 の含有量と大きさの異なる YBCO バルクについて、77 K, 1 T での  $J_c$  と  $V_f/d$  の関係をプロットしたものである<sup>21</sup>。ここで、 $V_f$  は Y123 相に分散した Y211 粒子の体積分率、 $d$  はそのサイズであり、つまり  $V_f/d$  は Y123 相と Y211 相の界面の面積に相当する値である。 $J_c$  は  $V_f/d$  に比例して向上した。これは Y123 相と Y211 相との界面が磁束ピンニングに寄与することを強く示唆した結果である。以上より、REBCO 溶融凝固バルクにおいて高  $J_c$  を達成するためには最終組織における RE211 粒子の微細化が重要であることが分かる。

### 5.1.2. REBCO バルク内での RE211 粒子の分布

REBCO バルク内の RE211 粒子の分散は不均一であることが知られている。種結晶を用いて育成した REBCO バルクで RE211 粒子のマクロな偏析を初めて報告したのは Cima らである<sup>202</sup>。それを踏まえ Endo らは、包晶温度  $T_p$  からの過冷却温度  $\Delta T$  を一定にして育成した Pt 添加 YBCO バルクについて、 $\Delta T$  と Y211 粒子の偏析の関係を詳細に調べた<sup>203</sup>。Fig. 5-4 は Y123 結晶中に分散した Y211 粒子を球と近似した際の直径に対する、単位体積当たりの Y211 粒子の数のヒストグラムである。 $\Delta T = 10$  K の試料は、 $\Delta T = 30$  K の試料と比較して  $a$  軸方向と  $c$  軸方向の結晶成長領域で分布の違いが大きかった。また、 $\Delta T = 30$  K では  $\Delta T = 10$  K よりも微細な Y211 粒子が多く分散した。 $\Delta T$  が大きいことは結晶成長速度  $R$  が大きいことを意味する<sup>201</sup>。すなわち RE211 粒子の偏析は結晶成長方向と  $R$  に依存することが示唆された。

Fig. 5-5 は種結晶を横切って  $a$  軸方向と  $c$  軸方向に Y 濃度の線分析をした

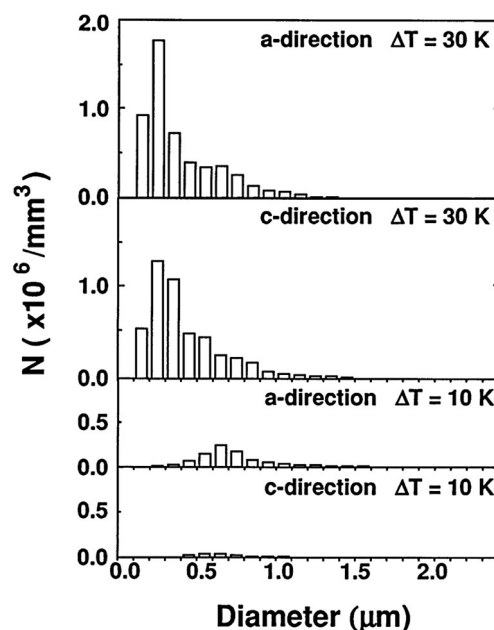


Fig. 5-4 Histogram of the number of Y211 particles per unit volume against the diameter at each region in Y123 crystal.<sup>203</sup>

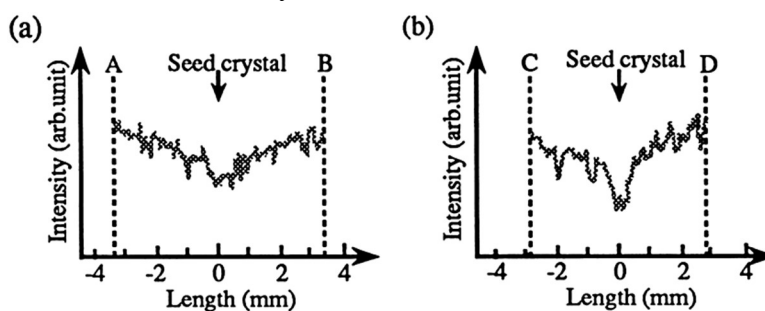


Fig. 5-5 Line analysis of Y concentration of YBCO bulk by continual cooling method performed across Sm123 seed crystal along  $a$ -axis (a) and  $c$ -axis (b).<sup>22</sup>

結果である(この試料はペレット上面が *ac* 面となるように、徐冷により結晶成長させた)<sup>22</sup>。種結晶から離れるにつれ Y 濃度が増加したこと、すなわち Y211 粒子の割合が増加したことが分かる。徐冷による結晶成長では、種結晶から離れた領域ほど  $\Delta T$  が大きい状態、すなわち  $R$  が大きい状態で結晶が成長する。この結果からも  $R$  が大きいと RE211 粒子の割合が増加することが示された。

このような RE211 粒子の偏析は **pushing/trapping** 理論から説明できる (ただし **pushing/trapping** 理論は液相・固相両方に対して不活性な粒子についての理論であるため、RE123-RE211 系に単純に当てはめることができないことに注意する)。Fig. 5-6 に固液界面前方の粒子の模式図と粒子が押し出される必要条件を示す<sup>22</sup>。簡略化のため、**pushing/trapping** 理論ではこの粒子にかかる力は、 $F_d$  (界面とともに移動する粒子の周囲の粘性流動による流体抗力)と、界面エネルギー $\Delta\sigma_0$ による  $F_i$  の2つのみとする。このとき粒子を押し出すための必要条件は次の式で表される。

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{SP} - \sigma_{LP} - \sigma_{SL} > 0$$

ここで  $\sigma_{SP}$ ,  $\sigma_{LP}$ ,  $\sigma_{SL}$  はそれぞれ、固相-粒子、液相-粒子、固相-液相の間での界面エネルギーである。 $F_d$  は常に粒子を捕捉する方向にかかる一方で、 $F_i$  は  $\Delta\sigma_0 > 0$  では押し出す方向に、 $\Delta\sigma_0 < 0$  では捕捉する方向にはたらく。

粒子の臨界粒径  $r^*$  の決定因子は **pushing/trapping** 理論によれば臨界成長速度  $R^*$  と  $\sigma_0$  である。融液の粘性を  $\eta$  とすると  $r^*$  と  $R^*$  は次の関係を持つ。

$$R^* \propto \frac{\Delta\sigma_0}{\eta \cdot r^{*n}} \quad (n=1-2)$$

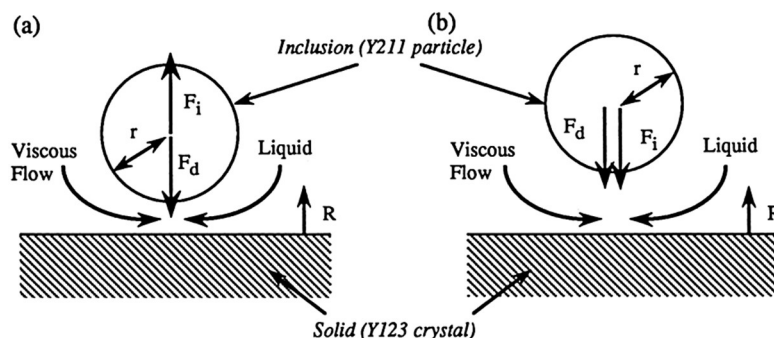


Fig. 5-6 Schematic illustration showing a particle in front of solid-liquid interface and the necessary condition of particle pushing.<sup>22</sup> (a) for  $\Delta\sigma_0 > 0$  and (b) for  $\Delta\sigma_0 < 0$ .

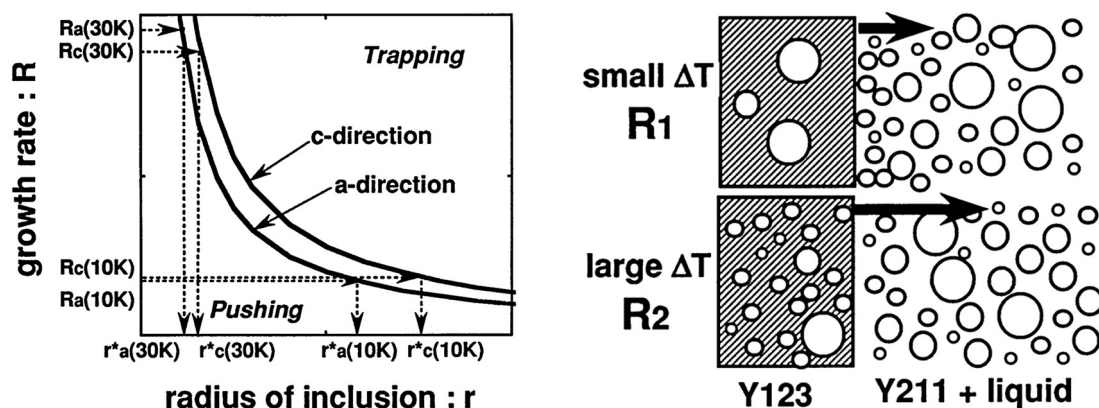


Fig. 5-7 Schematic graph of relationship between  $R^*$  and  $r^*$  for different growth directions (a) and schematic illustrated pushing/trapping theory (b).<sup>203</sup>

Endo らはこの式と  $R^* \times r^* = \text{const.}$  を考慮したうえで、 $c$  軸方向の方が  $a$  軸方向よりも  $\Delta\sigma$  が大きいと予想し、Fig. 5-7 に示すグラフと模式図から結晶成長方向と  $\Delta T$  の違いによる Y211 粒子のサイズや割合の変化を説明した<sup>203</sup>。  $\Delta T$  が小さい条件では押し出されるような小さな Y211 粒子も、  $\Delta T$  が大きくなると Y123 結晶中に捕捉されるということが  $R^* \times r^* = \text{const.}$  から分かる。このことより RE123 超伝導母相中に分散した RE211 粒子の量は初期組成だけでなく結晶育成条件にも依存することが導き出された。

Zhai らはこのように生じる RE211 粒子の不均一性を考慮したうえで、端と底面に近づくと Y211 原料粉末の割合が下がる組成勾配をつけた前駆体ペレットから YBCO バルクを作製し、底面における Y211 粒子の偏析を抑制することに成功した<sup>204</sup>。

### 5.1.3. RE211 粒子の粗大化機構

Izumi らは、1070°C で保持後に急冷した YBCO 試料について Y211 粒子のサイズを分析した結果、Fig. 5-8 に示したように Y211 粒子の平均粒径が  $t^{1/3}$  に比例して増大することを明らかにした ( $t$  は 1070°C での保持時間)<sup>205</sup>。この結果は Ostwald 成長の理論で部分的に説明できる<sup>206</sup>。RE211-液相系に当てはめれば、液相中の RE211 粒子のサイズによる界面エネルギーの差により、大きな粒子が液相を介して小さな粒子を飲み込みながら成長すると予想できる。この理論を修正するとロッド状の RE211 粒子の平均粒径  $r$  は次の式で表される<sup>205,207</sup>。

$$r^3 - r_0^3 = K \cdot t$$

$r_0$  は初期平均粒径、 $K$  は粗大化速度係数であり、 $K$  は以下の式で表される<sup>207</sup>。

$$K = (4/9) \cdot (2 \Gamma D_L \Omega / m_L)$$

ここで  $\Gamma$  は Gibbs-Thomson 係数 ( $\sigma / \Delta S$ ;  $\sigma$  は Y211 相と液相の間の界面エネルギー、 $\Delta S$  は融解の体積エントロピー)、 $D_L$  は Y の液相中の拡散係数、 $\Omega$  は Y211 相のモル体積、 $m_L$  は Y211 相の液相戦の勾配である。

### 5.1.4. RE211 粒子の微細化

ピンニング力向上のための RE211 粒子の微細化の手法は、「① 成長抑制」「② 初期粉末の微細化」の 2 つに大別される。

#### ① 成長抑制

成長抑制の手法で最も一般的なものが Pt 添加である。Ogawa らは Pt 添加が YBCO

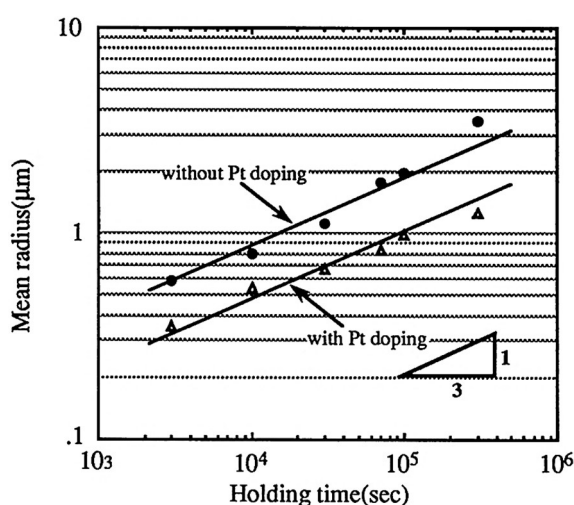


Fig. 5-8 Holding time dependence of mean radius of Y211 particles in quenched YBCO bulks.<sup>22,205</sup>

バルク中の Y211 粒子の微細化と  $J_c$  向上に有効であることを始めて指摘した<sup>208</sup>。この微細化の機構は、Pt が液相と反応したことで Y211 と格子整合性の良い  $Ba_4CuPt_2O_9$  が生成し、その化合物を核として Y211 が成長したためであると考えられている<sup>209</sup>。一方、RE211 粒子の Ostwald 成長において  $\Gamma$  もしくは  $D_L$  が Pt 添加により低下したとする考察もある<sup>205</sup>。また Fig. 5-8 に示したように部分熔融状態での保持時間が長くなっても Y211 粒子の平均粒径が  $t^{1/3}$  に比例して増大することは Pt 添加試料でも同様である<sup>205</sup>。

Pt を固溶限界以上に添加すると不純物が生じることも知られている。Fig. 5-9 には同じ保持時間 ( $7 \times 10^4$  s) と温度 ( $1070^\circ\text{C}$ ) から急冷した YBCO バルクにおける Y211 粒子の平均粒径の Pt 添加量依存性を示す<sup>205</sup>。0.1 wt% の添加で粒径は劇的に小さくなった一方、0.3 wt% 以上の添加量では Ba-Cu-Pt-O 系の化合物が観察された。

Pt 以外にも  $BaSnO_3$ <sup>210</sup>、 $CeO_2$ <sup>211</sup>、 $Rh$ <sup>209</sup> の添加が RE211 粒子を微細化させ、結果として  $J_c$  を向上させることが知られている。

## ② 初期粉末の微細化

RE211 原料粉末の粗大化は低温焼成での合成により抑制でき、それをを用いることで REBCO バルクの高  $J_c$  化を実現できる<sup>212</sup>。当研究室の中島らは、 $800^\circ\text{C}$  という低温焼成により微細な Er211 原料粉末を合成し、それをを用いて高  $J_c$  を示す ErBCO 溶融凝固バルクの作製に成功した<sup>213</sup>。

また、初期の RE211 原料粉末の微細化で一般的な手法はボールミルによる粉砕である。Fig. 5-10 は 3 種類の異なる Gd211 粒子から作製した GdBCO バルクの研磨面の二次電子像である<sup>214</sup>。それぞれ平均粒径が 2.7, 1.0, 0.1  $\mu\text{m}$  である Gd211 原料粉末から作製した。(c) で用いた 0.1  $\mu\text{m}$  の微細粉末はボールミルにより粉砕したものである。その結果、最終組織における Gd211 粒子のサイズも初期の原料粉末の粒径の大小関係を維持した。また微細粉末から作製した試料では  $J_c$  の向上も見られた。

Fig. 5-11 にボールミル時間を変えて用意した Y211 原料粉末から作製した (Gd,Y)BCO の種結晶直下の  $c$ -growth 領域および動径方向の  $a$ -growth 領域での 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す<sup>215</sup>。初期の Y211 原料粉末の平均粒径は Y211-A が 1360 nm、Y211-B が 110 nm、Y211-C が 70 nm、Y211-D が 50 nm である。その結果、 $a$ -growth 領域では微細粉末の使用により低磁場の  $J_c$  が劇的に向上し、特に Y211-D の使用によりゼロ磁場で  $3.8 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  に達した。一方で  $c$ -growth 領域の種結晶近傍では微細粉末の使用により  $J_c$  が低下した。これは微細化したことで結晶成長時に RE211 粒子が

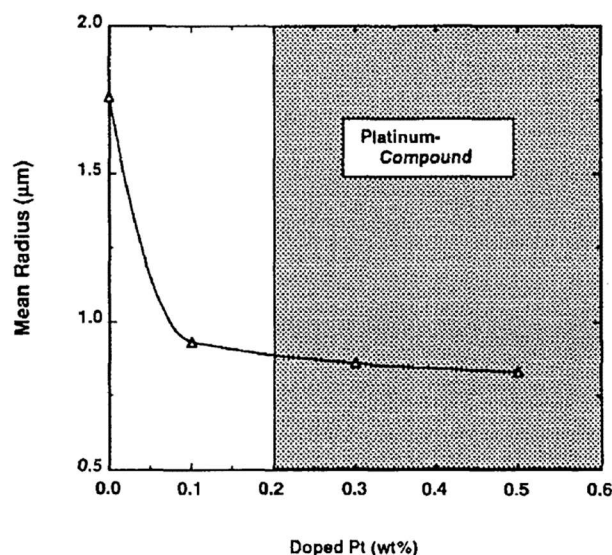


Fig. 5-9 Pt concentration dependence of mean radius of 211 phase particles within the region that Pt-compound was observed.<sup>205</sup>

固液界面に押し出され種結晶近傍に残存しなかったためであると、前述の **pushing/trapping** 理論から説明できる。そのため微細な RE211 原料粉末の使用により最終組織における RE211 粒子の不均一性が増し、捕捉磁場が低下する問題も報告されている<sup>215</sup>。

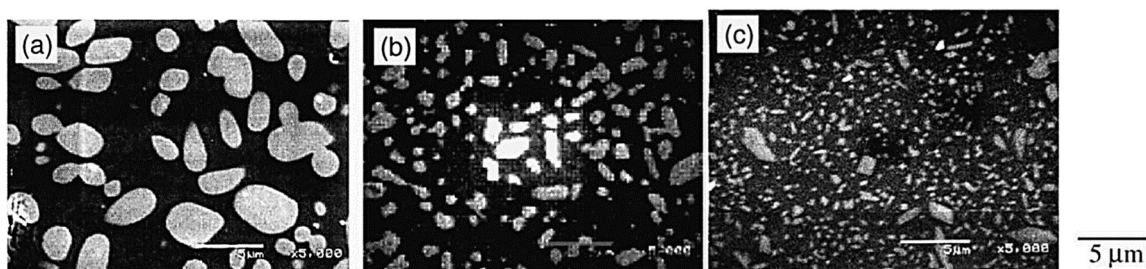


Fig. 5-10 Secondary electron images for polished surfaces of GdBCO bulks prepared from different Gd211 starting powders of which average particle sizes were 2.7  $\mu\text{m}$  (a), 1.0  $\mu\text{m}$  (b) and 0.1  $\mu\text{m}$  (c), respectively.<sup>214</sup>

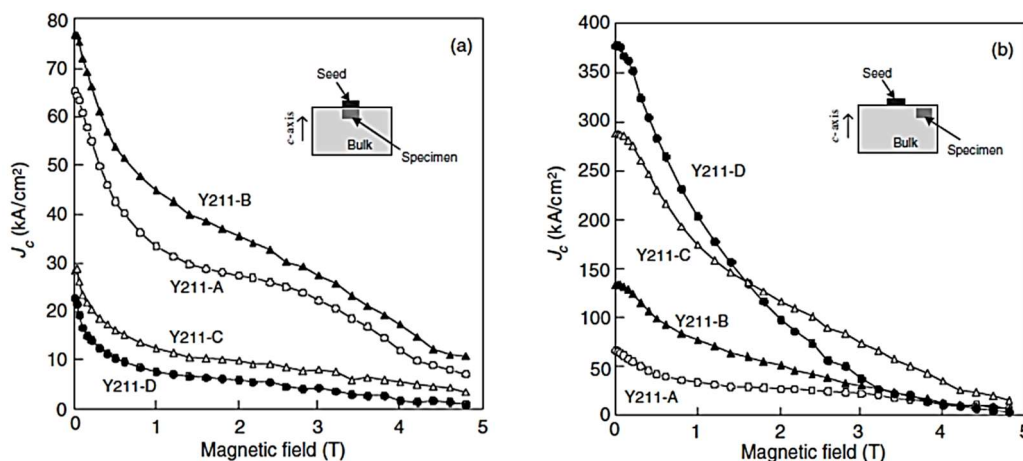


Fig. 5-11  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for the specimens cut from the  $c$ -region (a) and the  $a$ -growth region (b) of (Gd,Y)BCO bulks fabricated from various Y211 powders.<sup>215</sup>

### 5.1.5. RE の液相への溶解度

溶解度をはじめとする熱力学的なパラメータについて理解を深めることは、YBCO 材料の部分熔融状態からの結晶育成において重要となる。部分熔融状態での RE の液相への溶解度は非常に低いことが知られているが、その値は RE によって異なる。Fig. 5-12 は大気中での Y, Yb, Dy, Gd, Sm, Nd の  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  融液中での液相線である<sup>22,216,217</sup>。液相線に凹みが現れる温度は RE123 相の包晶温度  $T_p$  に対応する。RE のイオン半径が大きいほど、 $T_p$  は高くなり、 $T_p$  以上での溶解度は増大する傾向があることが分かる。また、その溶解度の差は温度が高くなるにつれ大きくなった。このことから Y 系では液相からの結晶成長速度を速くして大きな結晶を育成することが困難であり、Sm 系や Nd 系では結晶成長速度が速くなる<sup>217</sup>。結晶育成条件(特に徐冷速度)はこのように、溶解度の違いを考慮して決定する必要がある。

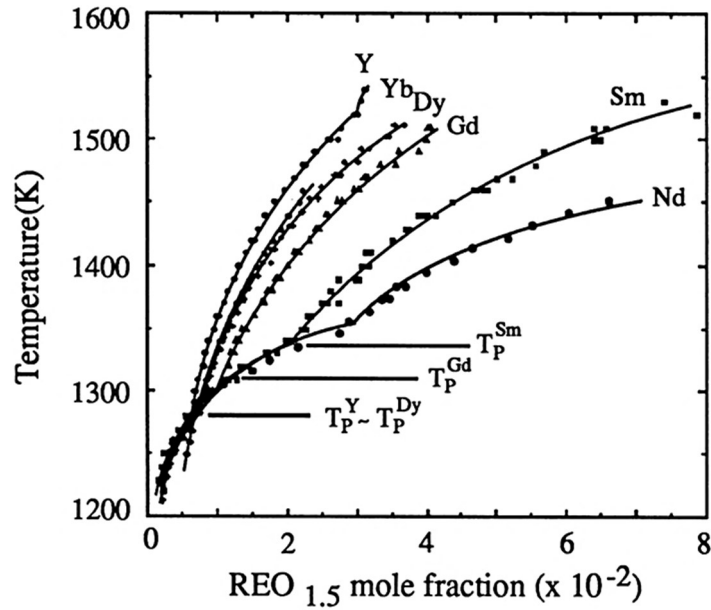


Fig. 5-12 Liquidus lines of RE elements (Y, Yb, Dy, Gd, Sm, Nd) in  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  melt under an air atmosphere.<sup>22,216</sup>

#### 5.1.6. RE による RE211 粒子のサイズ変化

5.1.4 項で述べた初期 RE211 粉末の微細化の効果は RE の種類によって異なる。初期の RE211 原料粉末と最終組織における RE211 粒子の平均粒径の関係を Fig. 5-13 に示す<sup>218,109</sup>。SmBCO や EuBCO では、YBCO や DyBCO や GdBCO とは異なり、微細な RE211 原料粉末を用いても最終組織における RE211 粒子の微細化にはあまりつながらなかった。これは Sm や Eu の Ba-Cu-O 融液への溶解度が大きいいため、部分熔融状態で RE211 粒子の Ostwald 成長が進行したためであると考えられる。

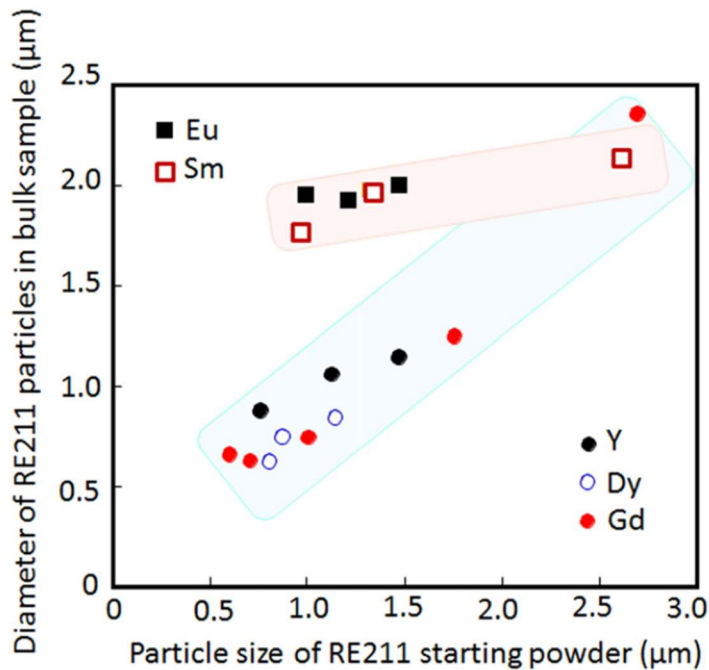


Fig. 5-13 Relationship between particle size of RE211 starting powder and average size of RE211 inclusions trapped in RE123 matrix phase (RE = Y, Dy, Gd, Eu and Sm).<sup>109</sup>



## 5.2. 目的と方針

前章 4.4.2 項で既述したように、RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクでは初期の原料粉末における RE の組合せによって、最終組織の RE211 粒子のサイズが変化し(Fig. 4-22)、その結果  $J_c$  の値にも影響が出た(Fig. 4-19, 4-20, 4-21)。本章では、RE の組合せによる 211 粒子のサイズの変化の起源を解明し、高  $J_c$  化に向けて最適な RE の組合せを確立することを目的とする。部分溶融状態から室温に急冷させて得た試料について微細組織観察と局所組成分析を行い、RE211 粒子の粗大化機構と照らし合わせて考察した。

## 5.3. Pt 添加試料における評価

### 5.3.1. 実験方法

実験は Fig. 4-14 のフローチャートに従って行った。作製した試料とそのための温度を Table 5-1 に示す。

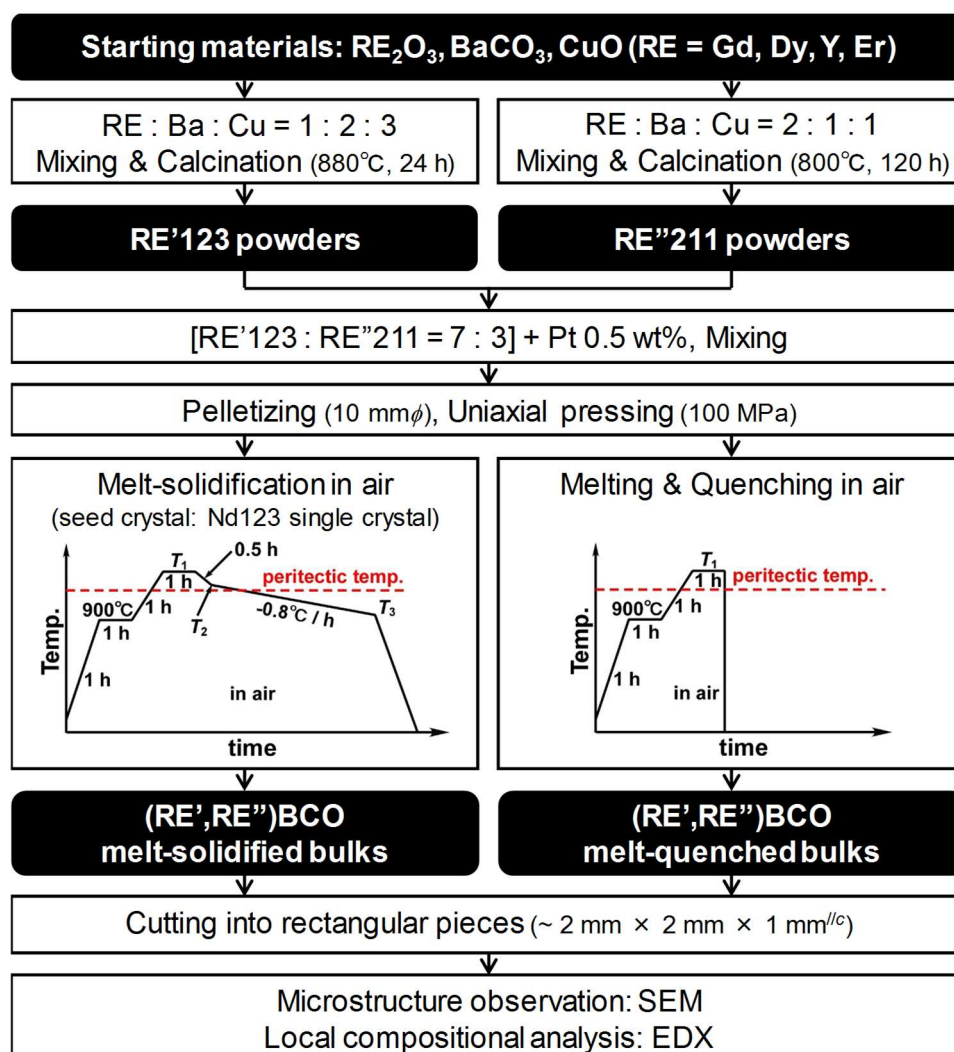


Fig. 5-14 Experimental procedure in this section.

Table 5-1 Starting materials and temperatures for preparation of (RE',RE'')BCO samples.

Sample name	Starting materials		Temperatures for preparation of samples		
	RE123	RE211	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
(Gd,Dy)BCO	Gd123	Dy211	1060	1042	1014
(Dy,Gd)BCO		Gd211	1055	1042	1010
(Dy,Y)BCO	Dy123	Y211	1048	1015	987
(Dy,Er)BCO		Er211			

前章同様、RE'123 と RE''211 の原料粉末から作製した REBCO 試料を(RE',RE'')BCO と呼ぶ。部分熔融状態から徐冷して得た(RE',RE'')BCO 熔融凝固試料に対し、部分熔融状態から急冷して得た試料を(RE',RE'')BCO 熔融急冷試料と表記する。4通りのREの組合せそれぞれについて、熔融凝固試料と熔融急冷試料を作製した。最高保持温度から室温への急冷は、試料を載せた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板ごと tong を用いてボックス炉から素早く取り出し銅板上で冷却することで行った。微細組織観察と局所組成分析のための試料片は、ペレット上面中央から動径方向に 2 mm 離れた領域 (熔融凝固試料の場合、 $L_a = 2 \text{ mm}$  の領域の相当) から切り出した。

### 5.3.2. (Gd,Dy)BCO と (Dy,Gd)BCO の比較

Fig. 5-15 は(Gd,Dy)BCO と (Dy,Gd)BCO の熔融凝固試料の  $ab$  研磨面の二次電子像である。前章 4.4.2 項での結果と同様、(Dy,Gd)BCO では(Gd,Dy)BCO よりも粗大な RE211 粒子が観察された。Fig. 5-16 は(Gd,Dy)BCO と (Dy,Gd)BCO の熔融急冷試料の研磨面の二次電子像である。白い領域が RE211 相、濃い灰色の領域が部分熔融状態における液相(Ba-Cu-O 系)に対応している。熔融急冷試料でも(Dy,Gd)BCO では(Gd,Dy)BCO よりも RE211 粒子の粗大化が進行していた。このことより、最終組織における RE211 粒子の大小関係は、部分熔融状態において決定することが示唆された。

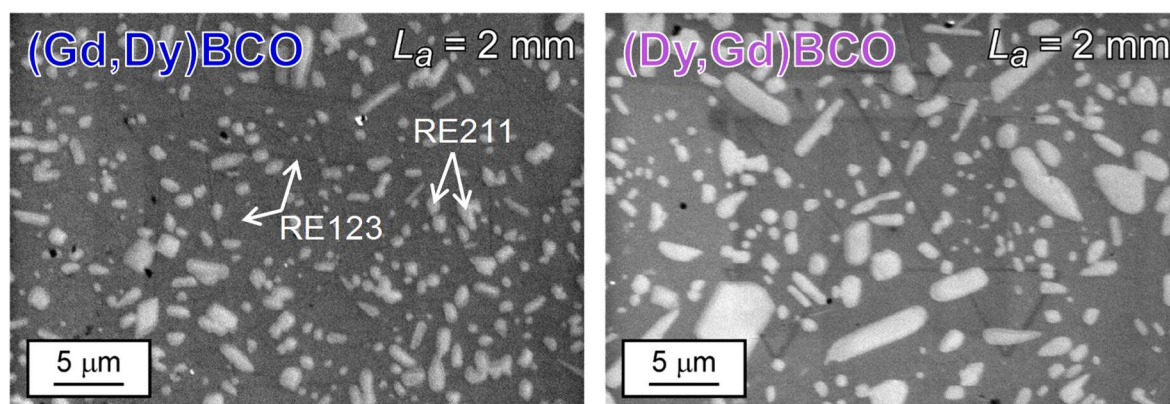


Fig. 5-15 Secondary electron images for polished  $ab$ -surfaces of melt-textured bulks of (Gd,Dy)BCO (left) and (Dy,Gd)BCO (right).

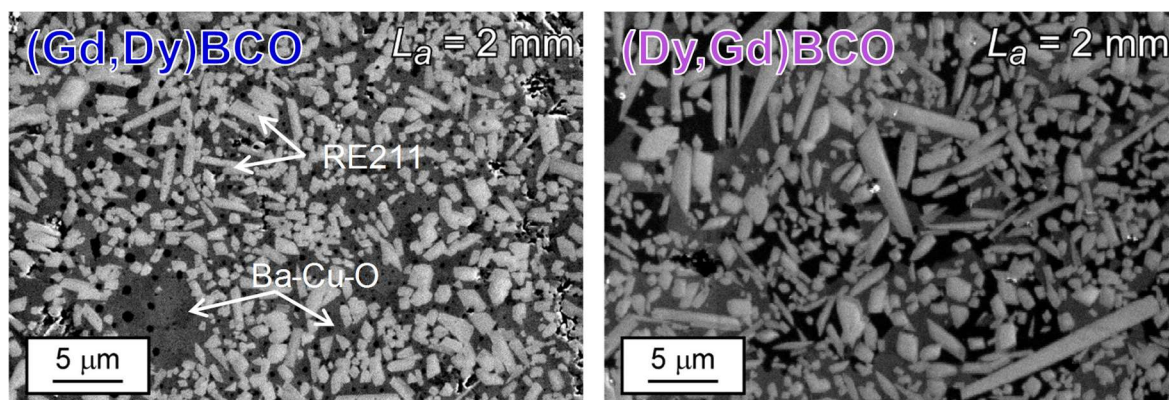


Fig. 5-16 Secondary electron images for polished surfaces of melt-quenched bulks of (Gd,Dy)BCO (left) and (Dy,Gd)BCO (right).

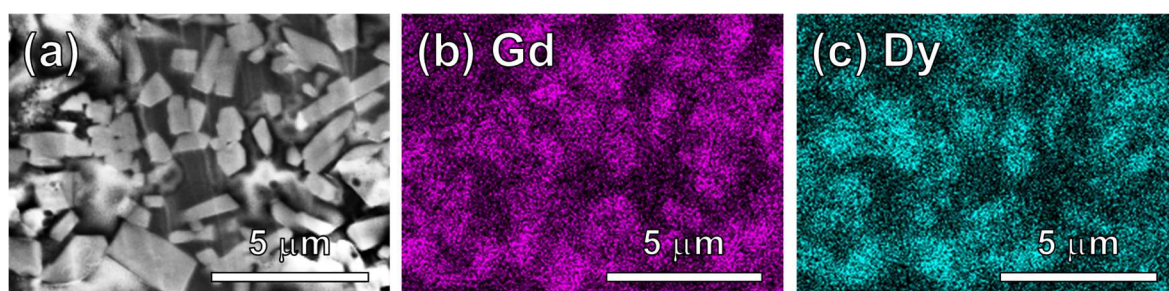


Fig. 5-17 Secondary electron image (a) and distribution of Gd (b) and Dy (c) for polished surface of (Gd,Dy)BCO melt-quenched bulk.

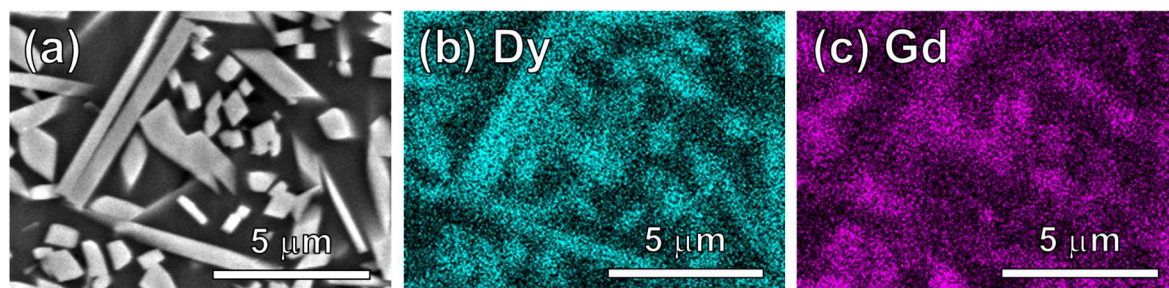


Fig. 5-18 Secondary electron image (a) and distribution of Dy (b) and Gd (c) for polished surface of (Dy,Gd)BCO melt-quenched bulk.

Fig. 5-17, Fig. 5-18 に (Gd,Dy)BCO と (Dy,Gd)BCO それぞれの熔融急冷試料の研磨面の二次電子像とその面における RE 分布を示す。(Gd,Dy)BCO では初期の Dy<sub>211</sub> 粒子を覆うように Gd<sub>211</sub> が形成した様子が確認できた一方で、(Dy,Gd)BCO では初期の RE<sub>123</sub> 原料粉末の RE である Dy を中心とした粗大な RE<sub>211</sub> 粒子も観察された。

### 5.3.3. (Dy,RE'')BCO (RE'' = Gd, Y, Ho) の比較

Fig. 5-19 は (Dy,Gd)BCO (Fig. 5-15 右図の再掲), (Dy,Y)BCO, (Dy,Er)BCO の熔融凝固試料の *ab* 研磨面の二次電子像である。(Dy,Y)BCO と (Dy,Er)BCO では (Dy,Gd)BCO と異なり、微細な RE<sub>211</sub> 粒子の分散が見られ、長径が 5 μm を超えるものはほとんど観察されなかった。Fig. 5-20 は熔融急冷試料の研磨面の二次電子像であるが、部分熔融状態を反映したこの組織でも RE<sub>211</sub> 粒子の大小関係は同様であった。

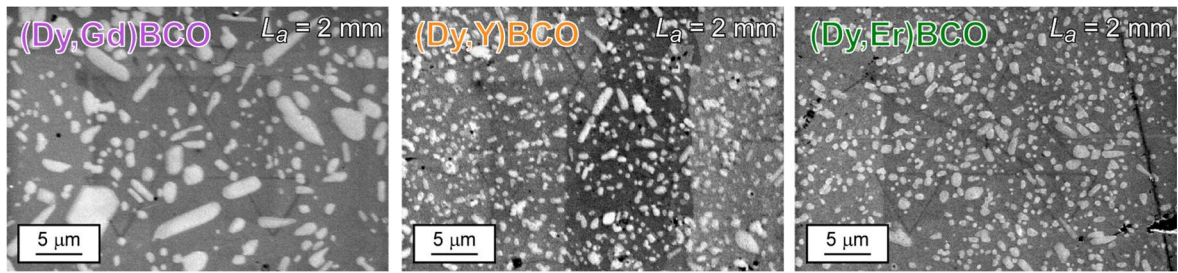


Fig. 5-19 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces of melt-textured bulks of (Dy,Gd)BCO (left), (Dy,Y)BCO (center) and (Dy,Er)BCO (right).

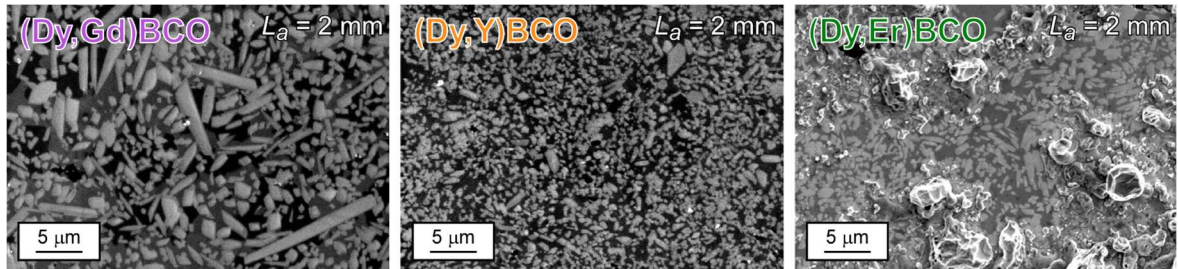


Fig. 5-20 Secondary electron images for polished *ab*-surfaces of melt-quenched bulks of (Dy,Gd)BCO (left), (Dy,Y)BCO (center) and (Dy,Er)BCO (right).

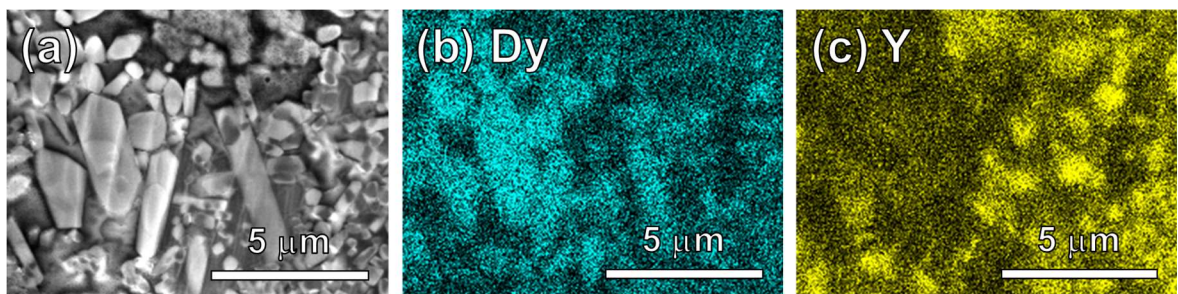


Fig. 5-21 Secondary electron image (a) and distribution of Dy (b) and Y (c) for polished surface of (Dy,Y)BCO melt-quenched bulk.

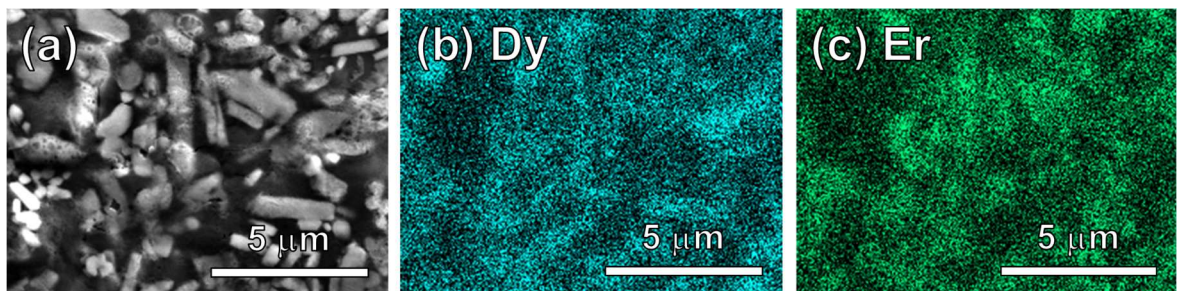


Fig. 5-22 Secondary electron image (a) and distribution of Dy (b) and Er (c) for polished surface of (Dy,Er)BCO melt-quenched bulk.

Fig. 5-21, Fig. 5-22 に(Dy,Y)BCO と(Dy,Er)BCO それぞれの熔融急冷試料の研磨面の二次電子像とその面における RE 分布を示す。Fig. 5-18 の(Dy,Gd)BCO と比較すると、いずれも初期の RE123 原料粉末が Dy123 であるにもかかわらず、その RE 分布は異なっていた。(Dy,Y)BCO と(Dy,Er)BCO では初期の RE211 粒子が少ない領域に粗大化した Dy211 粒子が形成された様子が観察された。一方、(Dy,Gd)BCO では初期の Dy123 粉末由来の Dy211 を中心とした大きな RE211 粒子が存在していた。

この RE211 粒子の大小関係については次節の結果も踏まえて、5.5 節で考察する。

## 5.4. Pt 無添加試料における評価

### 5.4.1. 実験方法

RE211 粒子の粗大化を故意に促進させ成長機構を見やすくするために、Pt を添加せずに作製した試料でも RE 分布を調査した。また前節の実験では、部分熔融状態での保持温度  $T_1$  はそれぞれの (RE', RE'')BCO の最適な作製条件を踏まえて決定したが、Fig. 5-14 に示した温度パターンでは  $900^\circ\text{C}$  から  $T_1^\circ\text{C}$  までの昇温速度が  $T_1$  によって変化してしまった。この昇温速度の違いが RE211 粒子のサイズに影響するかは不明であるが、本実験では  $T_1$  と昇温速度を固定した。実験は Fig. 5-23 のフローチャートに従って行った。ここでは (Gd, Dy)BCO と (Dy, Gd)BCO の熔融急冷試料を、最高温度  $T_1 = 1040$  もしくは  $1060^\circ\text{C}$ 、その保持時間 1 もしくは 5 h と設定し、8 種類作製した。局所組成分析は EDX ではなく EPMA を用いた。エネルギー分散型 X 線分析よりも波長分散型 X 線分析の方が、近接した RE のスペクトルの分離能が高いためである。

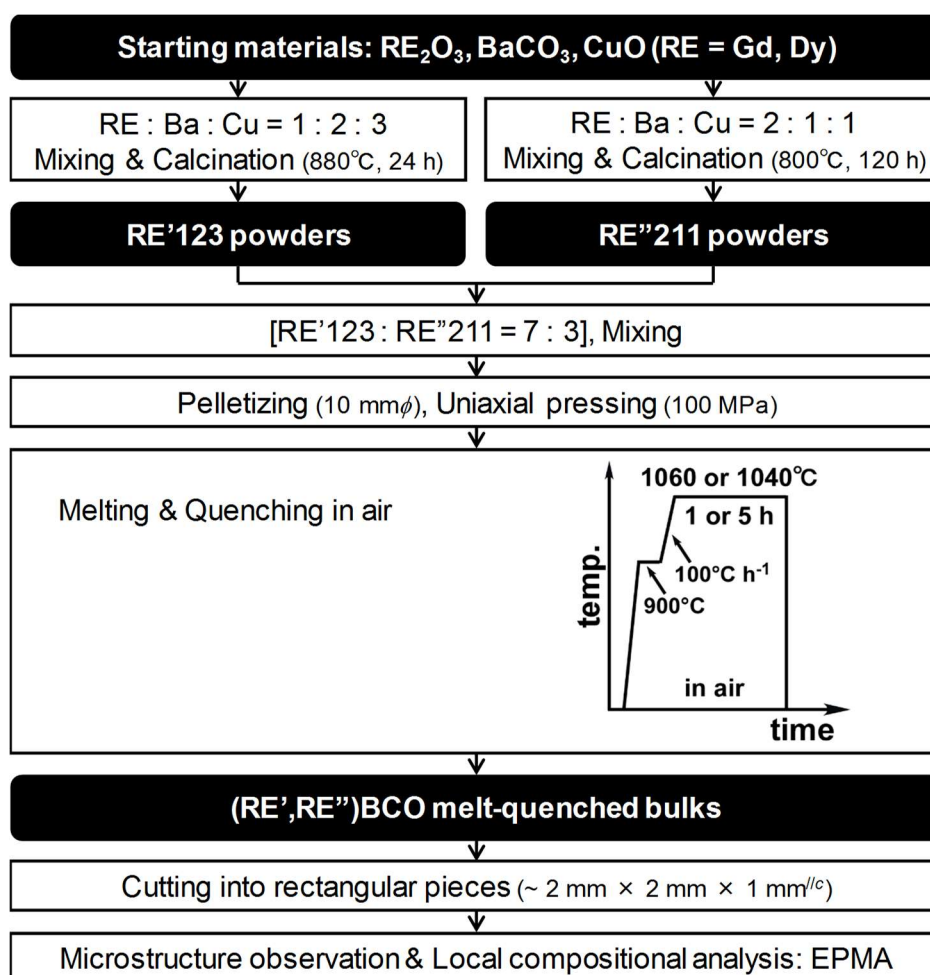


Fig. 5-23 Experimental procedure in this section.

### 5.4.2. 急冷試料中の RE211 粒子の分布

Fig. 5-24 に (Gd, Dy)BCO の、Fig. 5-25 に (Dy, Gd)BCO の、 $1040$  もしくは  $1060^\circ\text{C}$  で  $1$  もしくは  $5$  h 保持させた状態から急冷した試料の研磨面の二次電子像を示す。

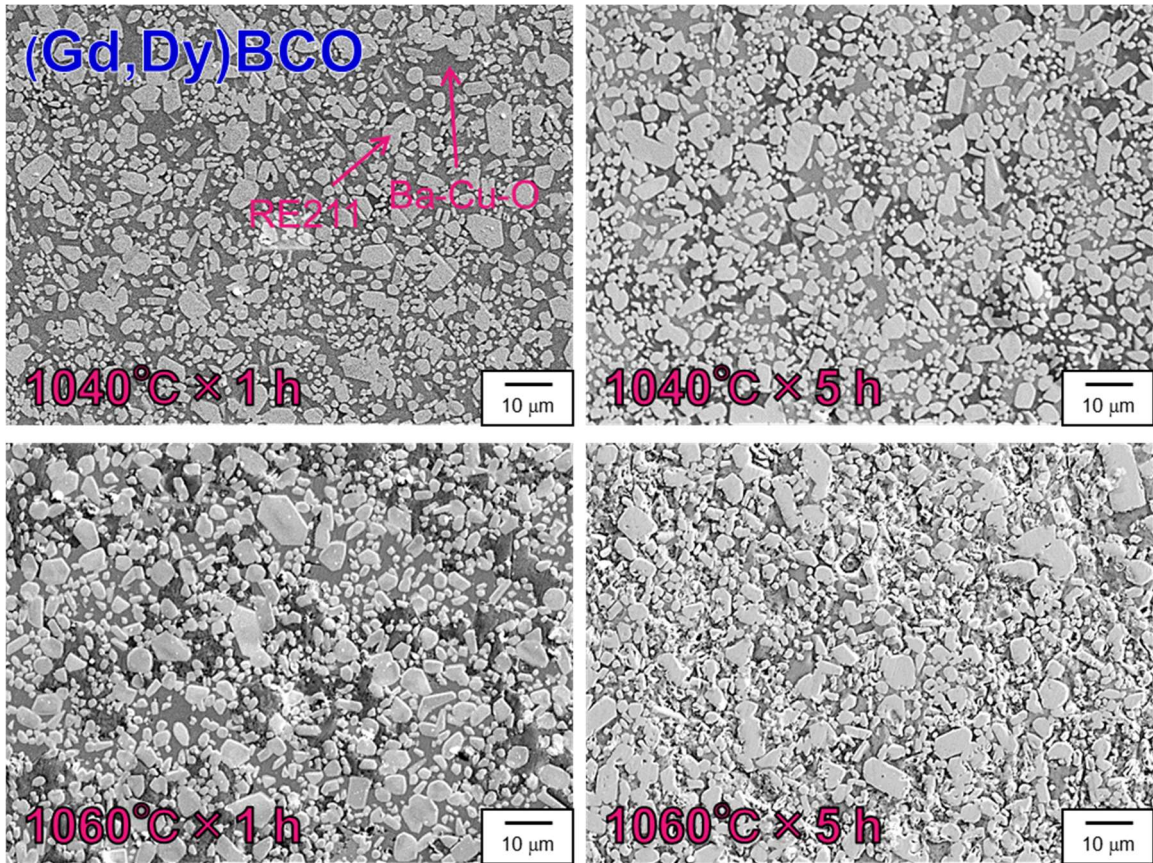


Fig. 5-24 Secondary electron images (Gd,Dy)BCO met-quenched bulks held at 1040 or 1060°C for 1 or 5 h.

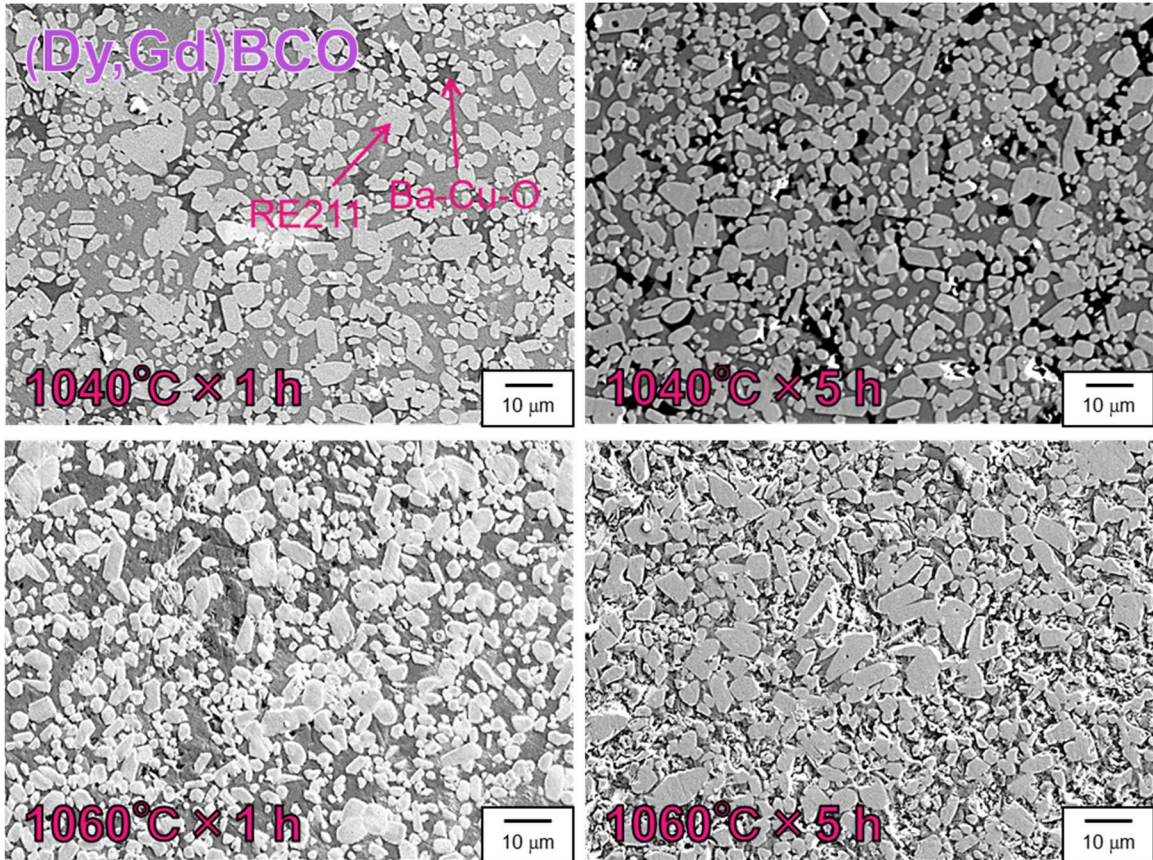


Fig. 5-25 Secondary electron images (Dy,Gd)BCO met-quenched bulks held at 1040 or 1060°C for 1 or 5 h.

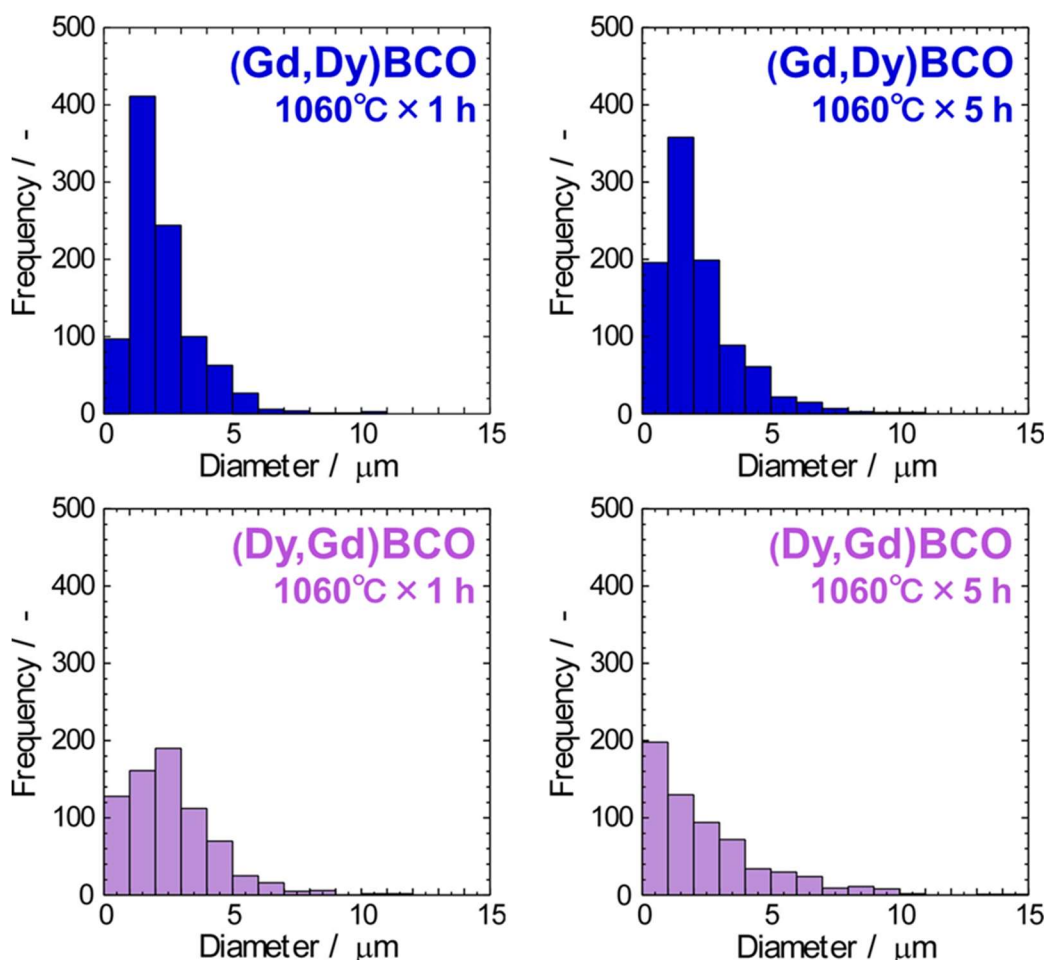


Fig. 5-26 Histogram of the number of Y211 particles against the diameter for (Gd,Dy)BCO and (Dy,Gd)BCO melt-quenched bulks hold at 1060°C for 1 or 5 h.

(Dy,Gd)BCOの方が(Gd,Dy)BCOよりも5 μm以上の粗大なRE211粒子が多く観察された。また、より高い温度でより長時間保持することで、RE211粒子の粗大化が進行することが分かる。これは、1060°Cから急冷した4試料のRE211粒子を楕円近似した際の長径と短径の平均値の分布(Fig. 5-26)からも明らかである。

#### 5.4.3. 急冷試料中のRE211粒子内のRE分布

Fig. 5-27に(Gd,Dy)BCOの、Fig. 5-28に(Dy,Gd)BCOの、1040もしくは1060°Cで1もしくは5 h保持させた状態から急冷した試料の研磨面におけるGdとDyのマッピングの結果を示す。ここからも、長時間の高温での保持によりRE211粒子が粗大化したことが分かる。

1040°Cから急冷した(Gd,Dy)BCOでは、初期のRE123原料粉末由来のGd<sub>2</sub>11が、初期のDy<sub>2</sub>11相を覆うように形成した様子が観察された。

1060°Cから急冷した(Gd,Dy)BCOでは、例えばFig. 5-27の1060°C×5 hの像の黒丸で囲った箇所のように、初期のRE123原料粉末由来のGd<sub>2</sub>11を中心とした5 μm以上のRE211粒子も存在した。

1040°Cから急冷した(Dy,Gd)BCOでは、1060°Cから急冷した(Gd,Dy)BCOのように、

初期の RE123 原料粉末由来の Dy211 を中心とした RE211 粒子も多く存在した。

1060°C から急冷した(Dy,Gd)BCO では、Dy211 を中心とする RE211 がより粗大化する様子が観察された。

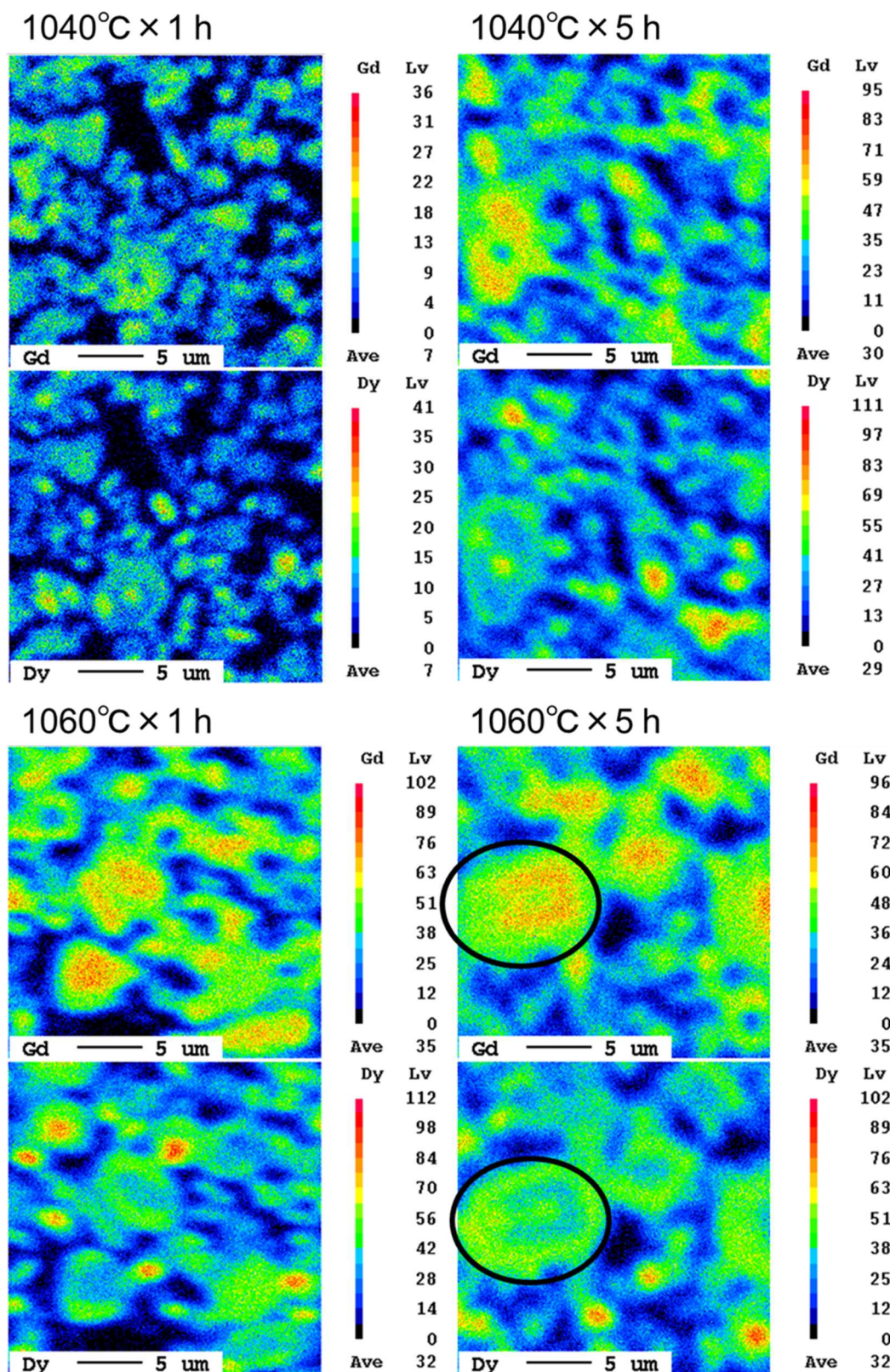


Fig. 5-27 Distribution of Gd (top) and Dy (bottom) for polished surface of (Gd,Dy)BCO melt-quenched bulks hold at 1040 or 1060°C for 1 or 5 h.



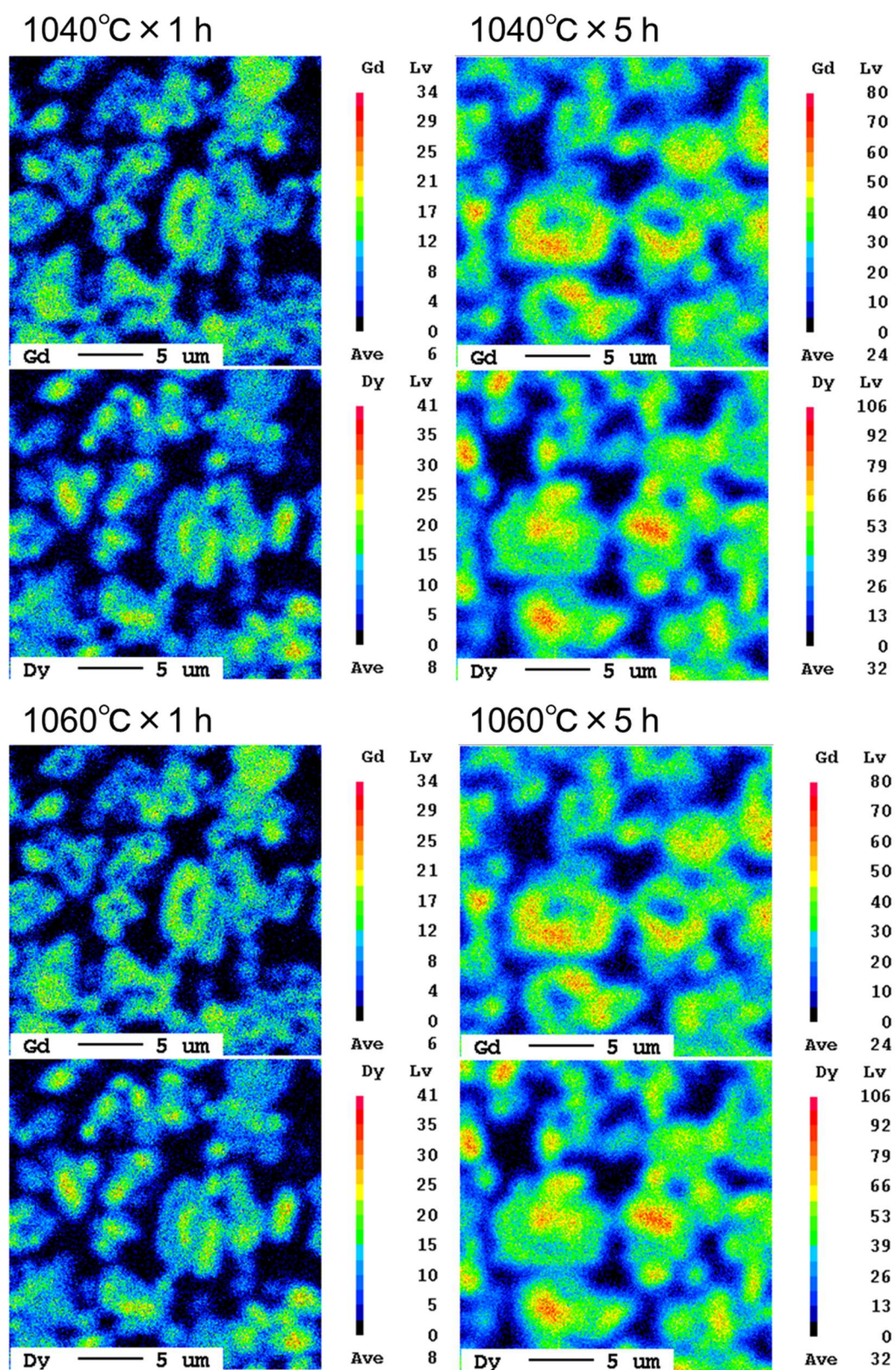


Fig. 5-28 Distribution of Gd (top) and Dy (bottom) for polished surface of (Dy,Gd)BCO melt-quenched bulks hold at 1040 or 1060°C for 1 or 5 h.

## 5.5. 部分熔融状態での RE211 粒子のサイズ変化の考察

本節では 5.3, 5.4 節での結果を踏まえたうえで、初期の原料粉末での RE の組合せによる最終組織の RE211 粒子のサイズの違いを、「RE123 相の分解温度」と「RE の液相への溶解度」の点から考察する。

### 5.5.1. RE123 相の分解温度の違いによる RE211 粒子のサイズの変化

1.3.2 節でも説明したとおり、 $\text{RE211 (s)} + [3 \text{ BaCuO}_2 + 2 \text{ CuO}] \text{ (l)} \rightarrow 2 \text{ RE123 (s)}$  の包晶反応が開始する包晶温度  $T_p$  は、RE のイオン半径が大きくなるほど高くなる。その逆反応である RE123 相の分解反応  $2 \text{ RE123 (s)} \rightarrow \text{RE211 (s)} + [3 \text{ BaCuO}_2 + 2 \text{ CuO}] \text{ (l)} + y \text{ O}_2 \text{ (g)}$  が起こる温度  $T_m$  も同様の大小関係にあると考えられる。ここでは簡単のため  $T_m = T_p$  と仮定して 5.4 節の結果を中心に議論を進める。5.4 節で用いた 2 種類の RE123 の  $T_p$  は、Gd123 は  $1030^\circ\text{C}$ 、Dy123 は  $1010^\circ\text{C}$  である。そのため 5.4 節での実験では、初期の RE123 原料粉末に Dy123 を用いた (Dy,Gd)BCO の方が、Gd123 原料粉末を用いた (Gd,Dy)BCO よりも分解反応の開始のタイミングが早かったと考えられる (Fig. 5-29)。つまり (Dy,Gd)BCO の方が、RE211 相が液相と接触する時間が長く、RE211 粒子の Ostwald 成長が進行したと考えられる。

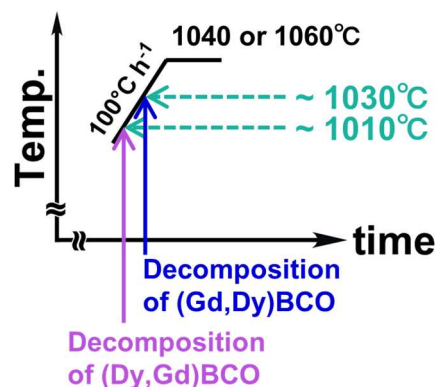


Fig. 5-29 Schematic illustration of different timing between (Gd,Dy)BCO and (Dy,Gd)BCO.

(Gd,Dy)BCO の  $1060^\circ\text{C}$  での保持と (Dy,Gd)BCO の  $1040^\circ\text{C}$  での保持は、いずれも  $T_m$  から  $30^\circ\text{C}$  高い温度での保持であり、液相と RE211 相が接触する時間は同じである。両試料で初期の RE123 原料粉末由来の RE211 を中心とした RE211 粒子が存在する同様の現象が見られたことから、液相と RE211 相が接触する時間が RE211 粒子の成長に影響する因子であることが示唆される。

Fig. 5-30, Fig. 5-31 に  $T_m$  からそれぞれ  $30, 50^\circ\text{C}$  高い温度で想定される RE211 粒子の成長の様子を模式図で示す ( $1060^\circ\text{C}$  で保持した (Dy,Gd)BCO は後者に相当すると考えられる)。  $T = T_m + 30^\circ\text{C}$  では、RE211 粒子の成長の過程で複数の粒子が接続したり、初期の小さな Dy211 粒子が液相に溶解し、より大きな RE211 粒子の液相との界面に析出したりし、上記のような組織が得られた可能性が考えられる。  $T = T_m + 50^\circ\text{C}$  では、液相と RE211 相が接触する時間がさらに長くなることで、Ostwald 成長がより進行したことが考えられる。

RE211 粒子の成長抑制のために液相と RE211 相が接触する時間を短くするには保持温度  $T_1$  を下げることももちろん有効ではあるが、過冷却温度  $\Delta T$  の低下は結晶成長の低下を招き、シングルドメイン化の失敗に繋がることもあると考えられる。

以上をまとめると、RE211 粒子の粗大化を抑制するためには、液相と RE211 相が接触する時間を短くする必要があり、RE123 相の  $T_m$  が高い RE を初期の RE123 原料粉末に使用することが効果的であると結論付けられる。

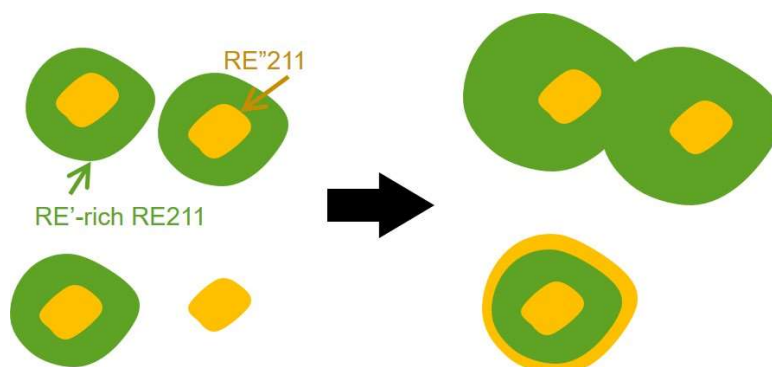


Fig. 5-30 Schematic illustration of ripening of RE211 particles at  $T \sim T_m + 30^\circ\text{C}$  in (RE',RE'')BCO starting from RE'123 and RE''211 powder materials.

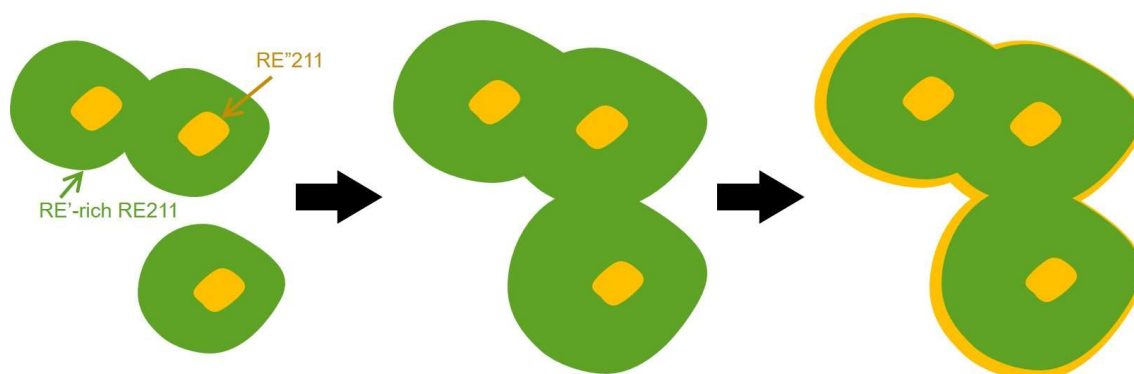


Fig. 5-31 Schematic illustration of ripening of RE211 particles at  $T \sim T_m + 50^\circ\text{C}$  in (RE',RE'')BCO starting from RE'123 and RE''211 powder materials..

### 5.5.2. RE の液相への溶解度の違いによる RE211 粒子のサイズの変化

5.1.5 項で説明したように、 $T_p$  以上の温度において RE の Ba-Cu-O 系の液相への溶解度は RE のイオン半径が大きくなるほど大きくなる。この溶解度の違いにより RE211 粒子の成長に変化が出た可能性が考えられる。

前節までの結果を踏まえると、RE'123 と RE''211 の混合粉末を  $T_m$  以上の温度に加熱する際、RE'123 原料粉末由来の RE'211 が初期の RE''211 を覆うように形成すると考えられる。そのためこの時点で微細である RE211 粒子は、RE'211 に覆われなかった一部の初期の RE''211 粒子であると推測される。RE211 粒子の Ostwald 成長では、小さな粒子が液相を介して大きな粒子の液相との界面に析出すると考えられるため、Ostwald 成長の過程で液相に飲み込まれる RE211 粒子はこのような初期の RE''211 粒子であることが想定される。

5.3, 5.4 節での実験で初期の RE211 原料粉末に用いた Y, Dy, Gd について、 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  融液中での RE 濃度を Table 5-2 に示す。この  $T$  の関数で表された RE 濃度は、RE211 相が安定相である温度域での値である<sup>216</sup>。この式を用いて、本研究で作製したそれぞれの試料の保持温度における液相中の RE 濃度を計算した。その結果を Table 5-3 に示す。本研究では、Y, Dy, Gd の値はそれぞれ (Dy, Y)BCO, (Gd, Dy)BCO, (Dy, Gd)BCO における RE211 粒子のサイズに関係すると考えられる。

Table 5-2 Liquidus lines for various RE elements in Ba<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>8</sub> melt while RE211 is the thermodynamic stable phase.<sup>216</sup>

RE	RE in liquid phase at $T$ K / at%
Y	$1.08 \cdot 10^4 \times \exp \{-1.26 \cdot 10^4 / T\}$
Dy	$2.02 \cdot 10^4 \times \exp \{-1.32 \cdot 10^4 / T\}$
Gd	$3.46 \cdot 10^4 \times \exp \{-1.37 \cdot 10^4 / T\}$

Table 5-3 Calculated RE concentration in Ba<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>8</sub> melt in this study.

RE	$T / ^\circ\text{C}$	RE in liquid phase / at%
Y	1048	0.78
Dy	1060	1.01
	1040	0.87
	1060	1.19
Gd	1055	1.15
	1040	1.02

Gd は本研究で設定したいずれの温度でも、液相中の濃度が他の RE よりも高い。そのため、(Dy,Gd)BCO を高温で保持する際、小さな Gd211 粒子が液相に溶解しやすいと考えられるため、核となる Gd211 粒子が減少するとともに、RE211 粒子の Ostwald 成長の進行が他の試料よりも促進すると予想できる。これが部分熔融状態における RE211 粒子の粗大化が(Dy,Gd)BCO で顕著である理由であると推測できる。この仮定が正しければ、5.4 節で作製した 1060°C で保持した(Gd,Dy)BCO と 1040°C で保持した(Dy,Gd)BCO で同様の組織が観察された理由が、1060°C での Dy の溶解度と 1040°C での Gd の溶解度が近いためであると考えられることもできる。また、5.3 節で作製した(Gd,Dy)BCO (Fig. 5-15)と(Dy,Y)BCO (Fig. 5-19)を比較した際、(Dy,Y)BCO の方が微細な RE211 粒子が分散していた理由も、1048°C での Y の溶解度が 1060°C での Dy の溶解度より小さいためであると説明できる。

このように、溶解度の大小が Ostwald 成長の進みやすさに影響すると考えると、初期の RE211 原料粉末に Ba-Cu-O 融液への溶解度が小さな RE を用いた方が、最終組織における RE211 粒子の粗大化を抑制できると想定される。

## 5.6. 第 5 章のまとめ

RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクにおける RE211 粒子のサイズの支配因子の解明を目的に、部分溶融過程の最高保持温度から急冷させた試料の微細組織や RE 分布を評価した。その結果、最終組織における RE211 粒子のサイズの大小関係は部分溶融状態の時点で決定することが分かった。また、組成分析の結果、RE123 原料粉末の包晶温度  $T_p$  が高いほど、もしくは、RE211 原料粉末の RE の液相への溶解度が小さいほど、部分溶融状態での RE211 粒子の成長が抑制されることが示唆された。

この 2 つの要因のうち、どちらが支配的であるかは本研究では明らかにならなかった。しかし、 $T_p$  も溶解度も RE のイオン半径が大きいほど大きくなる値である。そのため RE123 と RE211 の初期原料粉末の間で異なる RE を用いる際は、イオン半径の大きな RE を RE123 原料に、イオン半径の小さな RE を RE211 原料に用いることが、最終組織での RE211 粒子の粗大化を抑制し高  $J_c$  の達成につながることを示された。適した RE の組合せを採用すれば、RE を 1 種類しか用いない REBCO バルクよりも RE 混合 REBCO バルクの方が RE211 粒子の粗大化を抑制できるため、RE123 と RE211 の初期原料粉末で異なる RE を用いる意義があると言える。

## 第6章

### 高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善

REBCO 溶融凝固バルクのピンニング特性向上のポテンシャルを評価するため、異なる RE123 母相を有する試料に対して 35 MeV の電子線照射を行った。照射欠陥が導入されたことで、いずれの試料でも低磁場での  $J_c$  が劇的に向上した。また、RE/Ba 固溶量の少ない RE123 母相を有する試料の方が電子線照射による  $J_c$  特性改善効果が大きいことも明らかになった。

#### 6.1. 背景

##### 6.1.1. 荷電粒子と物質の相互作用<sup>219,220</sup>

電子などの荷電粒子は高速の場合、物質と電離・励起・制動放射・弾性散乱といった相互作用を起こし、エネルギーを損失していく。荷電粒子が物質中を通過する際、単位長さ  $dx$  あたりに失う平均のエネルギー  $-dE$  を阻止能  $S = -dE/dx$  と呼ぶ。全阻止能  $S/\text{MeV cm}^{-1}$  は、電離や励起による  $S_I$  と原子核との弾性衝突に基づく  $S_k$  と制動放射による  $S_S$  の和で表される ( $S = S_I + S_k + S_S$ )。  $S_S$  は粒子が高エネルギーの場合で寄与する。殆どの粒子で  $S_k$  は極めて小さいが、電子では物質内で多数回の弾性散乱を繰り返し入射方向に戻されることもある。荷電粒子が物質中でエネルギーをすべて失い停止するまでの移動距離 / cm を物質の密度  $\rho / \text{g cm}^{-3}$  で乗じた値は飛程  $R / \text{g cm}^{-2}$  と呼ばれ、以下の式で表される。

$$R = \rho \int_0^E \frac{dE}{S} = \rho \int_0^E \frac{dE}{-dE/dx}$$

##### 6.1.2. 高エネルギー粒子による原子の弾き出し<sup>221</sup>

高エネルギー粒子の照射による原子の弾き出しの基本的な過程を Fig. 6-1 に示す。入射粒子(質量  $M_1$ 、エネルギー  $E_1$ )が標的原子(質量  $M_2$ )と弾性衝突し、エネルギー  $E_p$  が標的原子に渡されるとする。単純化して考えると、原子が静止位置を離れて運動を始めるための弾き出しエネルギー  $E_d$  に対して、 $E_p \geq E_d$  の場合に原子の弾き出し

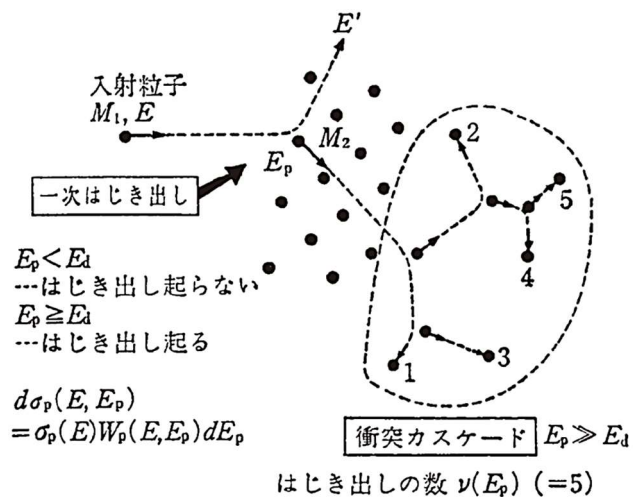


Fig. 6-1 Basic rules for irradiation damage evaluation.<sup>221</sup>

が起こる。 $E_d$ は元素の種類や方位によって定まる値であるが、25–60 eV であるとされる。 $E_p (\geq E_d)$ を受け取って静止位置から弾き出された原子を一次弾き出し原子(PKA; Primary knock on atom)と呼ぶ。 $E_p \gg E_d$ の場合は、PKA が標的物質の他の原子と衝突して弾き出しの連鎖が起こる。この衝突連鎖を衝突カスケードと呼ぶ。また、弾性衝突の起こりやすさは弾性散乱断面積 $\sigma_s$ で表されるが、原子の弾き出しを考える際は、標的原子に $E_p$ から $E_p \pm dE_p$ までの範囲のエネルギーを渡す1次弾き出し微分断面積 $d\sigma_p(E_1, E_p)$ を知る必要がある。全1次弾き出し断面積は $E_p$ の全範囲にわたる積分をとり以下のように表される。

$$\sigma_p(E_1) = \int d\sigma_p(E_1, E_p)$$

### 6.1.3. 高エネルギー電子と物質の相互作用

#### ① 飛程

電子は弾性散乱により簡単に方向を変えるため、最大飛程は6.1.1項での式で与えられる値より常に小さい<sup>219</sup>。Featherは電子のエネルギー $E_e / \text{MeV}$ と飛程 $R / \text{g cm}^{-2}$ に

$$R = A E_e - B$$

という関係があることを示した<sup>222</sup>。変数 $A, B$ の値は報告ごとに僅かに異なるが、KatzとPenfoldは以下の式にまとめた<sup>223</sup>。

$$R = 0.412 E_e^{1.265 - 0.0954 \ln E_e} \quad (0.01 \leq E_e \leq 2.5)$$

$$0.530 E_e - 0.106 \quad (2.5 \leq E_e)$$

#### ② 原子の弾き出し

高エネルギー電子との弾性衝突によっても原子の弾き出しは起こる。電子の静止エネルギーは $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$  ( $m_e$ : 電子の静止質量、 $c$ : 光速)であるため、MeVオーダーのエネルギーを有する電子は相対論的に扱わなければならない。高エネルギー電子との衝突でPKAが受け取る最大のエネルギー $E_{p,\max}$ は以下の式で表される<sup>224,225</sup>。

$$E_{p,\max} = 2 E_e (E_e + 2 m_e c^2) / M_2 c^2$$

また全1次弾き出し断面積は、標的原子が軽元素の場合、原子番号が $Z_2 \ll 137$ を満たすときに妥当であるMcKinley-Feshbach式を用いると、

$$\sigma_p = \pi \left( \frac{Z e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left( \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \right) \left[ \left( \frac{E_{p,\max}}{E_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{E_{p,\max}}{E_d} + \pi \alpha \beta \left\{ 2 \left[ \left( \frac{E_{p,\max}}{E_d} \right)^{1/2} - 1 \right] - \ln \frac{E_{p,\max}}{E_d} \right\} \right]$$

と表すことができる<sup>226</sup>。ここで $\alpha = Z_2 e^2 / \hbar c$ 、 $\beta = v / c$  ( $v$ : 静止系からみた電子の速さ)である。

平均のPKAエネルギー $\bar{E}_p$ は $E / m_e c^2 \gg 1$ に対しては近似的に

$$\bar{E}_p = E_d \left\{ \ln \left( \frac{E_{p,\max}}{E_d} \right) - 1 + \frac{\pi Z_2 e^2}{\hbar c} \right\}$$

と表せる<sup>224</sup>。 $\bar{E}_p$ は $E_d$ のオーダーであることから、電子線照射により物質中に単純なフレンケル対(原子の弾き出しにより生じる空格子点と格子間原子の対<sup>221</sup>)が形成されることが期待される。

#### 6.1.4. REBCO 超伝導体への粒子線照射

高温超伝導体への人工的な磁束ピンニングセンターの導入手法の一つに、粒子線照射による照射欠陥の導入がある。実用材料への粒子線照射はコスト面からも残留放射能の面からも現実的ではないが、材料による制約が少なく、照射条件によりピンニングセンターのサイズ・形状・分布などを比較的容易に制御できることから、磁束ピンニング特性についての研究では利点がある。粒子線照射による欠陥は、粒子種の質量やエネルギーの増加に伴い、形状が点欠陥→カスケード欠陥→柱状欠陥と変化し、サイズも大きくなる<sup>227</sup>。この項では REBCO 材料の中でも溶融凝固バルクと単結晶に対する粒子線照射の研究を中心に紹介する。

##### ① 重イオン線照射<sup>228,229,230,231</sup>

重イオン線照射により形成される柱状欠陥は、Y123 のコヒーレンス長に近い直径を有するため、柱状欠陥に沿って磁場が印加された場合に効果的なピンニングセンターとしてはたらく<sup>228</sup>。重イオン線照射は薄膜での研究は盛んだが、 $\sim$ GeV の重イオンでも侵入距離が $\sim 10 - 100 \mu\text{m}$  であるため<sup>232</sup>、バルクではあまり研究されていない。

6 GeV Pb イオンの照射により外広がりになる柱状欠陥を導入した YBCO 単結晶の、照射前後の 40 K における  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 6-2 に示す<sup>230</sup>。照射により特に低磁場における  $J_c$  が向上したことが分かる。

##### ② 中性子線照射<sup>227</sup>

エネルギーが 0.1 MeV 以上の中性子を用いた高速中性子放射では、結晶がほぼ球状にアモルファス化されたカスケード欠陥がランダムに形成される。

NdBCO 単結晶試料への  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の照射では、77 K における磁化ヒステリシスの増大や 60 K における高磁場での磁化緩和の抑制が見られた<sup>227</sup>。ただし、照射量が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  を超えると、照射欠陥がオーバーラップしピンニング効率が低下するとともに、母相の超伝導特性が劣化した。

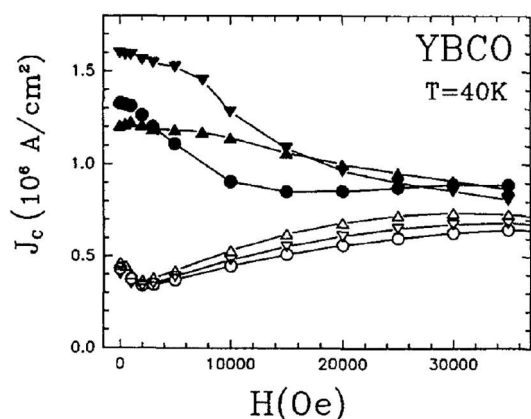


Fig. 6-2  $J_c$ - $H$  curves at 40 K for YBCO single crystals before (open) and after (closed) introduction of different track configurations.<sup>230</sup>

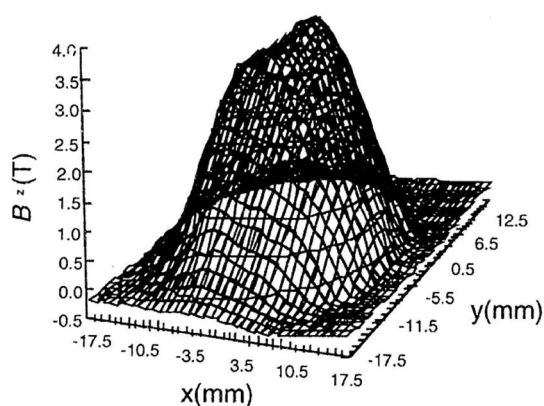


Fig. 6-3 Distribution of trapped field at 77 K for YBCO bulk irradiated with fast neutrons.<sup>227</sup>



Fig. 6-3 は中性子照射前後での YBCO バルク ( $25 \text{ mm}\phi \times 13 \text{ mm}$ ) の 77 K における捕捉磁場分布の変化である<sup>227</sup>。最大捕捉磁場は照射前で 0.17 T であったが、照射後は 3.72 T と大幅に向上した。

中性子照射には他にも、ウランなどの核分裂性核種を添加した試料に熱中性子照射を行って、試料内部での核分裂により内部照射を行う方法がある<sup>233</sup>。

### ③ 陽子線照射

陽子線照射では点欠陥が導入される。Civale らは Fig. 6-4 に示すように 3 MeV の陽子を照射した YBCO 単結晶では 77 K, 1 T で  $J_c$  が 1 桁向上したことを報告した<sup>234</sup>。しかし同図の  $J_c$  の照射量依存性からは、照射量を増加するとはじめのうちは  $J_c$  が向上するが、いずれ飽和し、さらに増やすと低下することが分かる。

Kinjo らは DyBCO 溶融凝固バルクの試料片 ( $2.5 \text{ mm}$ ) に 200 MeV の陽子線を照射した<sup>235</sup>。200 MeV の陽子の Dy123 中での侵入距離は 64  $\mu\text{m}$  と計算できるため、この研究では陽子は試料を透過したと考えられる。Fig. 6-5 に陽子線照射前後の試料片の 77 K における捕捉磁場分布を示す。最高捕捉磁場は 0.11 T から 0.19 T に向上した。

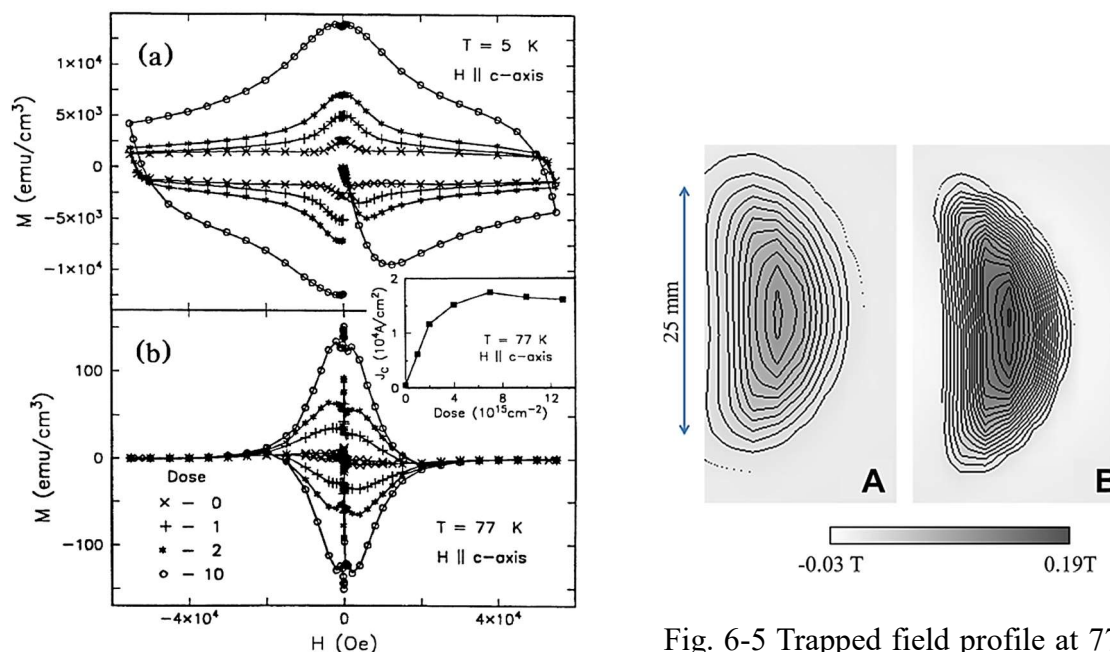


Fig. 6-4  $M$ - $H$  loops at 5 K (a) and 77 K (b) for YBCO single crystal with 3 MeV proton irradiation. Inset: Dose dependence of  $J_c$  at 77 K in 1 T.<sup>234</sup>

Fig. 6-5 Trapped field profile at 77 K for sample pieces of DyBCO melt-textured bulk before (A) and after (B) proton irradiation.<sup>235</sup>

#### ④ 電子線照射

電子線照射では TEM では観察できない点欠陥が導入される。

Giapintzakis らは YBCO 単結晶に 1 MeV の電子線を照射した結果、10 K、1 T での  $J_c$  が 2 倍に向上したことを報告した<sup>236</sup>。Fig. 6-6 は 10 K、1 T の  $J_c$  の照射前後の比の電子線照射量依存性である<sup>236</sup>。照射量を増加すると、 $J_c$  は向上した後に飽和した。双晶のある試料では、さらに照射量を増やすと  $J_c$  が低下することも分かる。点欠陥は熱拡散により移動しクラスターを形成することで強いピンニングセンターとなると予想できるため、双晶などの照射前から存在する欠陥によって、照射による点欠陥の移動が制限されたことが理由であるところの報告では予想している<sup>236</sup>。また、照射放射により導入された欠陥は、

弾き出し断面積の計算から  $\text{CuO}_2$  面の Cu の弾き出しであると推定した<sup>236</sup>。同グループの Fendrich らは、双晶の無い YBCO 単結晶の磁束状態の 1 次相転移(磁束液体相から磁束固体相)が電子線照射での点欠陥導入により抑制されること、また、その後アニールを行うことで点欠陥密度を低下させ相転移を元に戻せることを報告した<sup>176</sup>。

Rangel らは Ag 添加 YBCO 多結晶厚膜にたいして 1.3 MeV の電子線を照射した<sup>237</sup>。その結果、 $T_c$  は向上した一方で、超伝導転移はブロードになった。また、常伝導状態での抵抗率が低下し、 $J_c$  は 6 倍に向上した<sup>237</sup>。

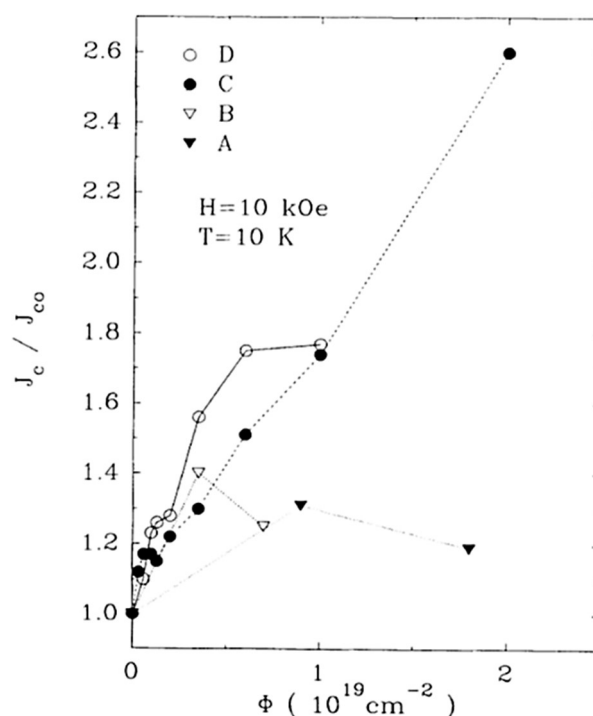


Fig. 6-6  $J_c / J_{c0}$  in 1 T as a function of irradiation dose at 10 K for YBCO single crystals A, B (twinned), C and D (untwinned).<sup>236</sup>

## 6.2. 目的と方針

REBCO 熔融凝固バルクの磁束ピンニング特性向上のポテンシャルを評価するため、RE/Ba 固容量の異なる 5 種類の試料片に対して電子線照射を行った。電子線は、これまで REBCO 材料に対して行われていない 35 MeV という高エネルギーのものを用いた。電子線照射は重イオン線照射や中性子線照射と比較すると試料の透過距離が長いいため、有効なピンニングセンターを高密度で導入できると期待される。

### 6.3. 実験方法

本研究で電子線を照射した試料片は、修士論文研究で作製した 5 種類の REBCO 溶融凝固バルク (Table 6-1) である。その諸特性は本論文第 4 章にも掲載した。全ての試料片は各バルクの同じ位置(種結晶直下、種結晶から 2 mm 離れた領域)から切り出したものであり、サイズは $\sim 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}^{lc}$ であった。Table 6-1 には、それぞれのバルクの直方晶性 $\gamma_0 (= 1000(b-a)/(b+a))$ 、 $a$  および  $b$  は RE123 相の  $a, b$  軸長 ( $b > a$ ) も記す。 $\gamma_0$  が小さな試料ほど、RE123 相中の RE/Ba 固容量が大きな試料であると言える(第 4 章参照)。

Table 6-1 Starting materials, orthorhombicity and irradiation doses for five specimens.

Sample name	Starting materials		Orthorhombicity $\gamma_0$	Irradiation doses / $10^{17} \text{ cm}^{-2}$			
	RE123	RE211		#0	#1	#2	#3
(Dy,Er)BCO	Dy123	Er211	$8.30 \pm 0.30$	-	5.2	9.6	15.5
(Y,Dy)BCO	Y123	Dy211	$8.53 \pm 0.38$	-	5.2	9.6	15.5
(Dy,Dy)BCO	Dy123	Dy211	$8.47 \pm 0.31$	-	5.2	9.6	15.5
(Y,Er)BCO	Y123	Er211	$8.80 \pm 0.19$	-	4.4	10.3	-
(Y,Y)BCO	Y123	Y211	$8.95 \pm 0.52$	-	4.4	10.3	-

試料への電子線照射は東京大学大学院工学系研究科原子力専攻ライナック研究施設の電子線形加速器を利用して行った。Fig. 6-7 に実験の模式図を示す。試料片は一つずつ Al 箔で包んだ上で複数個をまとめてセットした。35 MeV の電子の照射量は 1 回あたり  $4.4 - 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  であった。(Dy,Er)BCO および (Y,Dy)BCO には計 3 回、(Dy,Dy)BCO, (Y,Er)BCO, (Y,Y)BCO には計 2 回の照射を行い、照射欠陥を追加していった。ここでは、照射前の試料を #0、1-3 回の照射を行った試料をそれぞれ #1, #2, #3 と表記する。それぞれの照射量も Table 6-1 に記す。照射前および各照射後に SQUID による磁化測定を行った。なお、照射直後は試料片が放射化しているため、磁化測定は照射から約半年後に行った。

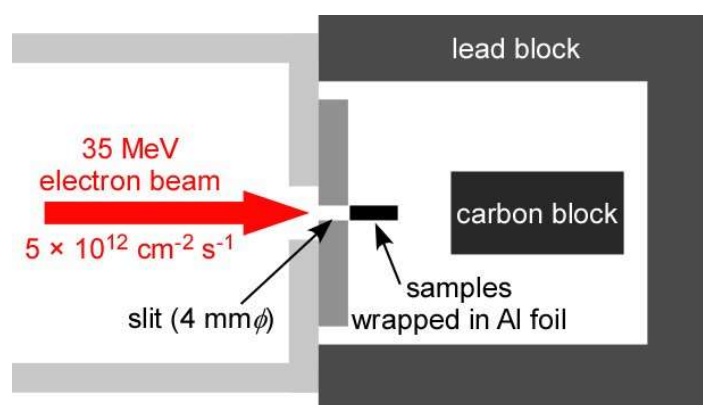


Fig. 6-7 Schematic illustration of electron irradiation with a linear accelerator.

## 6.4. 複数回照射による $J_c$ 向上

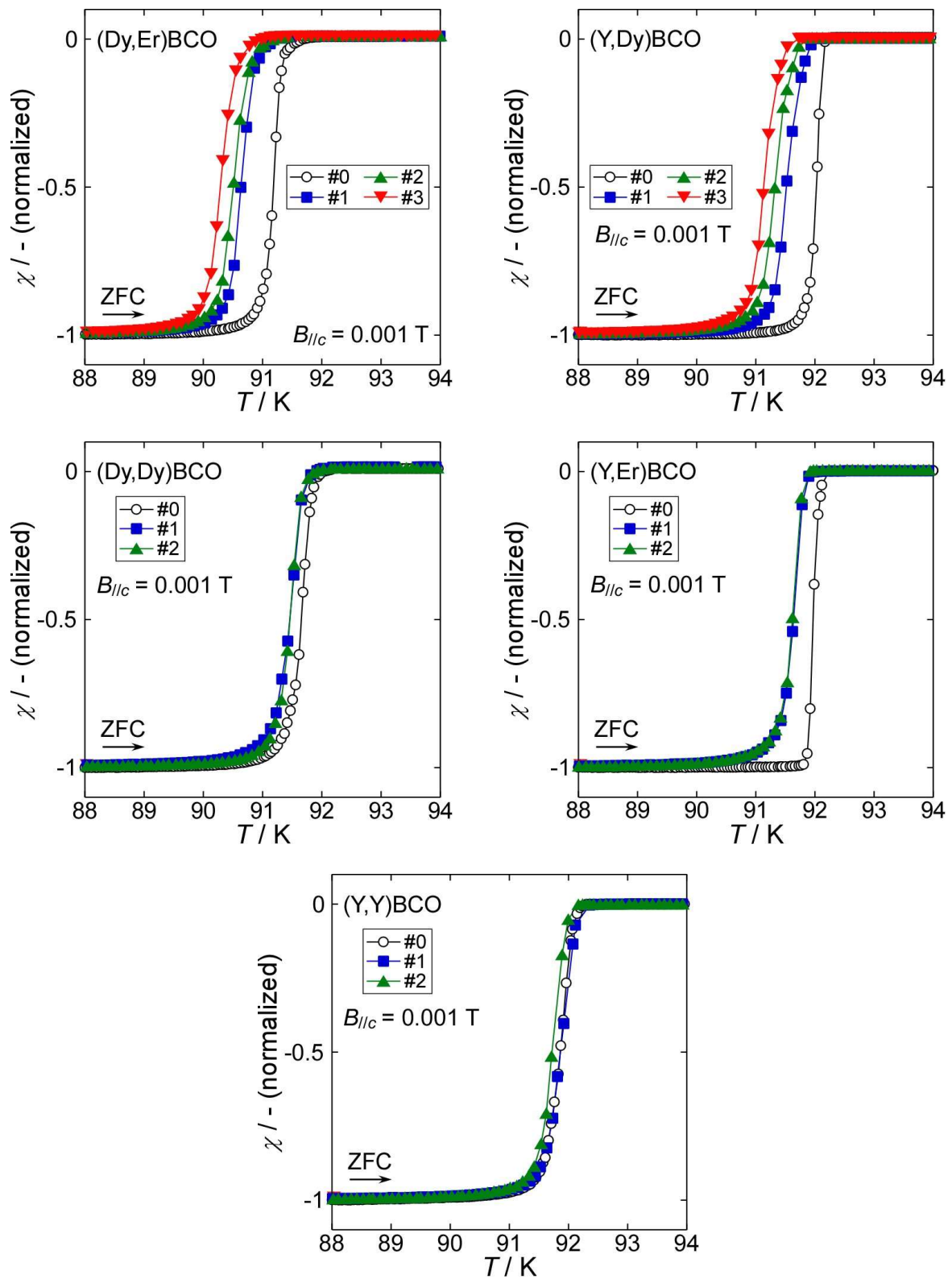


Fig. 6-8 Temperature dependences of magnetization for (Dy,Er)BCO, (Y,Dy)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Y,Er)BCO and (Y,Y)BCO.

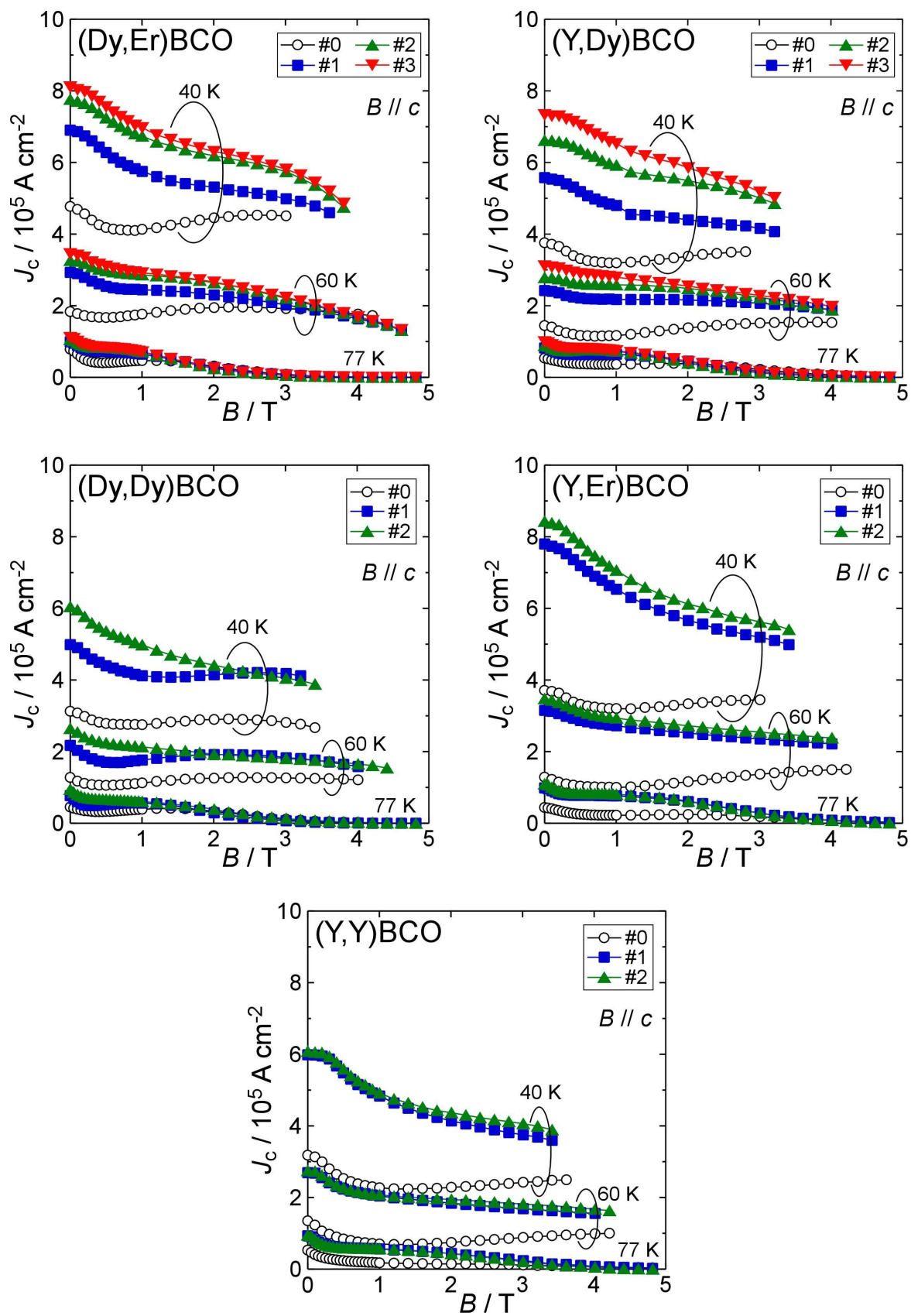


Fig. 6-9 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 40, 60 and 77 K for (Dy,Er)BCO, (Y,Dy)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Y,Er)BCO and (Y,Y)BCO.

Fig. 6-8 に電子線照射前後の 5 試料片の磁化率の温度依存性を示す。照射量の増加に伴い、 $T_c$ が低下し、超伝導転移がブロードになったことが分かる。転移幅の広がりの原因は、試料片内の酸素量が不均一になり、試料片の全領域が一様に等しい  $T_c$  ではなくなったことが考えられる。酸素量が増える原因の一つに熱処理による酸素拡散があるが、電子線照射時の試料温度は  $50^\circ\text{C}$  以下という低温であるとされるため、本研究では考えにくい。よってこの酸素量の変化は、電子線照射により Cu-O 鎖の O が部分的に弾き出されたためであると推測できる。

Fig. 6-9 に電子線照射前後の 5 試料片の 40, 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。電子線照射によりいずれの試料も  $J_c$  が特に低磁場において劇的に向上した。また、複数回の照射により  $J_c$  はさらに向上した。例えば照射前は  $3.3 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$  であった (Y,Dy)BCO の 40 K, 0.5 T における  $J_c$  は、照射を追加すると  $5.2 \times 10^5$ ,  $6.4 \times 10^5$ ,  $7.0 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$  と向上していった。磁束ピンニングセンターとしてはたらく欠陥が電子線照射により母相に導入されたことが示唆される。

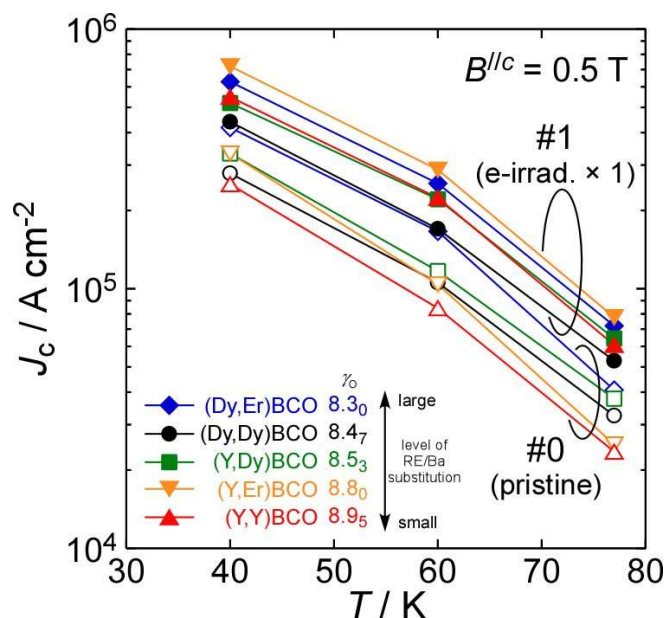


Fig. 6-10 Temperature dependences of  $J_c$  in 0.5 T for #0 and #1.

Table 6-2  $J_c$  (40 K, 0.5 T) for #0, #1, #2 and #3 of the five specimens.

Sample name	$J_c$ (40 K, 0.5 T) / $10^5 \text{ A cm}^{-2}$			
	#0	#1	#2	#3
(Dy,Er)BCO	4.2	6.3	7.2	7.6
(Y,Dy)BCO	3.3	5.2	6.4	7.0
(Dy,Dy)BCO	2.8	4.4	5.4	-
(Y,Er)BCO	3.3	7.2	7.8	-
(Y,Y)BCO	2.5	5.5	5.6	-

Fig. 6-10 に照射前の試料(#0)および1回照射後の試料(#1)の40 K, 0.5 Tにおける $J_c$ の温度依存性を示す。電子線照射による $J_c$ 向上は40, 60, 77 Kすべての温度で確認された。Table 6-2 に40 K, 0.5 Tでの電子線照射前後での $J_c$ をまとめた。

Fig. 6-11 は、照射前との $J_c$  (40 K, 0.5 T)の比の照射量依存性である。照射量の増加に伴い $J_c$ が向上したが、その割合は照射を重ねるにつれ小さくなった。これは背景で紹介した中性子線<sup>227</sup>、陽子線<sup>234</sup>、電子線<sup>236</sup>の照射実験と同様の傾向である。本研究での試料片もさらに照射を追加していけば、 $J_c$ 向上の割合が飽和し、ある照射量からは $J_c$ が低下することが予想される。

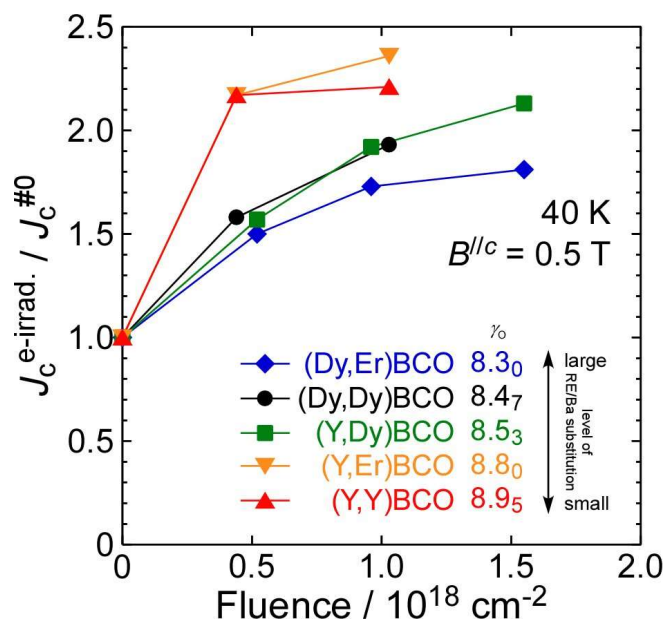


Fig. 6-11 Irradiation dose dependences of  $J_c^{\text{e-irrad.}} / J_c^{\#0}$  at 40 K in 0.5 T for (Dy,Er)BCO, (Y,Dy)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Y,Er)BCO and (Y,Y)BCO.

## 6.5. RE/Ba 固容量と $J_c$ 向上

前節の結果を注意深く読み取ると、 $J_c$ の向上の割合が試料ごとに異なることが分かる。例えば(Y,Dy)BCOと(Y,Er)BCOの40 K, 0.5 Tにおける $J_c$ は、照射前はほぼ等しい値( $3.3 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ )であった一方で、1回照射後ではそれぞれ $5.2 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ 、 $7.2 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ と異なる値を示した。REBCO 溶融凝固バルクによって、電子線照射による磁束ピンニング力向上の効率が異なることが示唆された。

Fig. 6-12 は1, 2回照射した試料と照射前の試料の間での、40 Kにおける $J_c$ の比の磁場依存性である。 $F_p$ の比の磁場依存性にも対応している。(Y,Y)BCOや(Y,Er)BCOといった $y_0$ が高い試料、すなわちRE/Ba固容量が少ない試料が、電子線照射による $J_c$ や $F_p$ の向上が特に大きいことが明らかである。Fig. 6-10を見返すと、どの温度域でもRE/Ba固容量が少ない試料が大きな $J_c$ 向上を示したことも分かる。

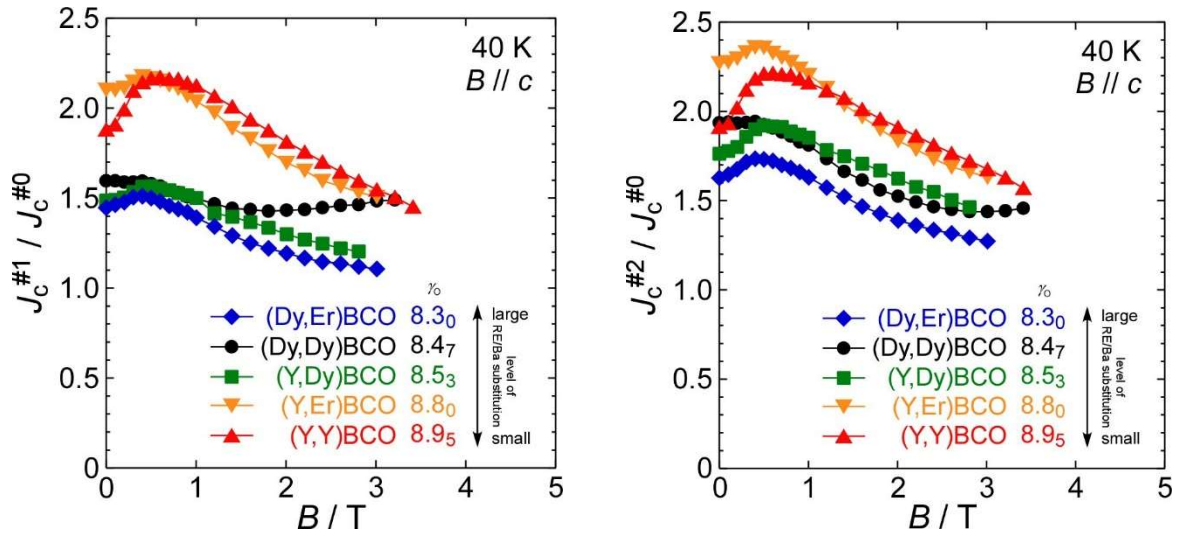


Fig. 6-12 Magnetic field dependences of the  $J_c^{e\text{-irrad.}} / J_c^{\#0}$  at 40 K for #1 (left) and #2 (right) of the five specimens.

## 6.6. RE123 母相の違いによる $J_c$ 向上の変化についての考察

前節では、RE123 超伝導母相における RE/Ba 固容量の大小により、REBCO 溶融凝固バルクの電子線照射による  $J_c$  向上効果に違いがあることが示唆された。この原因を3つの観点から考察する。

1 つ目は RE123 超伝導母相の超伝導凝縮エネルギーの違いによるものとする考察である。照射前後で  $T_c$  に大きな変化はなく、シャープな超伝導転移も維持されたため、照射そのものが RE123 母相の超伝導凝縮エネルギーに大きく影響を及ぼさなかったと考えられる。しかし、RE/Ba 固容量の多い RE123 結晶中では、照射前の時点で超伝導凝縮エネルギーが低下しているため、照射欠陥によるピンニング力が本質的に弱かったと推測できる。それゆえ、電子線照射による欠陥の追加は、強い超伝導を維持した RE123 母相を持つ (Y,Y)BCO や (Y,Er)BCO といった REBCO バルクにおいてより有効となりうると予想できる。

2 つ目は RE/Ba 固溶領域の存在による点欠陥の移動の制限によるものとする考察である。点欠陥のサイズは RE123 のコヒーレンス長より小さいため、単体では有効なピンニングセンターとして機能しないと考えられる。背景 6.1.4. ④でも説明したように、熱拡散により点欠陥がクラスターを形成することで初めて強いピンニングセンターとしてはたらくと予想できる。そのため RE/Ba 固溶領域といった欠陥が照射前から多く存在する試料では、点欠陥の移動が制限され、クラスターが形成しにくく、照射欠陥による  $J_c$  向上が小さくなると考察できる。

3 つ目は RE/Ba 固溶により Ba サイト近傍の電子状態が変化することで、同じ電子線の照射量でも原子の弾き出し数が減少し、照射欠陥が導入されにくくなるものとする考



えである。例えば Ba サイトに  $RE^{3+}$  が置換し正電荷が増加することで、Cu-O 鎖の O が弾き出されにくくなる可能性が考えられる。

以上考察した要因のうち、いずれが本来の原因なのか、もしくは支配的な要素なのかは本研究だけでは特定できない。しかし背景で引用した DyBCO 溶融凝固バルクに対する 200 MeV の陽子線照射の研究<sup>235</sup>では、照射前の捕捉磁場が低かった試料ほど陽子線照射による捕捉磁場の向上が大きかったことも報告している。照射前の捕捉磁場の低さが Dy/Ba 固溶由来のピンニングセンターの少なさに起因したとすれば、RE123 母相の照射前の時点での超伝導凝縮エネルギーの違いによるとする考察からその原因を説明できる。

## 6.7. 35 MeV 電子線による照射欠陥

6.1.3. ①で記した式を用いると、35 MeV の電子の飛程は $\sim 1.8 \times 10 \text{ g cm}^{-2}$ であると計算できる。RE123 の密度を本研究の試料より大きめに  $7.1 \text{ g cm}^{-3}$  ( $\equiv$  Er123 の密度)であると仮定しても、RE123 中での透過距離は 2 cm を超える値となるため、本研究で照射した電子は試料( $\sim 1 \text{ mm}$ )を優に透過できるエネルギーを持っていた。

原子の弾き出しエネルギー $E_d$ を 15, 30, 45, 60 eV と仮定した際の、Y, B, Cu, O 原子を弾き出すために必要な電子のエネルギー $E_e$ を Table 6-3 に記す。この値は各原子の原子量を用いて 6.1.3. ②で記した式から算出した。 $E_d$ を大きめに 60 eV であると仮定しても、必要な $E_e$ はいずれの原子においても 35 MeV を優に下回る。本研究では Cu-O 鎖の O が電子線照射により弾き出され点欠陥が導入されたと想定したが、他の原子の弾き出しも生じた可能性がある。また、6.1.3.②の式を用いて 35 MeV の電子線での $E_{p,max}$ ,  $E_{p,ave}$ を Y, Ba, Cu, O それぞれについて $E_d = 30 \text{ eV}$ と仮定して計算すると、Table 6-4 の値をとる。これらの値は $E_d$ よりはるかに大きいため、弾き出された原子が他の欠陥を形成することも考えられる。Kinchin-Pease モデル<sup>238</sup>を用いて簡略的に考えると、弾き出し損傷関数 $\nu(E_p)$ (エネルギー $E_p$ の PKA からの弾き出し数)は、 $2 E_d < E_p$  の場合に $E_p / 2 E_d$ となる。

以上より、35 MeV の電子線照射後の試料には点欠陥以外の欠陥が存在している可能性もあるため、改めて TEM による観察が必要である。

Table 6-3 Electron energy  $E_e$  [MeV] to eject Y, Ba, Cu and O.

Target atom	$E_e$ / MeV for $E_{p,max} \geq E_d$			
	$E_d = 15 \text{ eV}$	$E_d = 30 \text{ eV}$	$E_d = 45 \text{ eV}$	$E_d = 60 \text{ eV}$
Y	0.428	0.715	0.947	1.146
Ba	0.594	0.965	1.261	1.514
Cu	0.329	0.561	0.751	0.916
O	0.100	0.185	0.261	0.331

Table 6-4  $E_{p,max}$  and  $\bar{E}_p$  for Y, Ba, Cu and O in  $E_e = 35$  MeV and  $E_d = 30$  eV.

	Y	Ba	Cu	O
$E_{p,max} / \text{keV}$	$3.04 \times 10$	$1.97 \times 10$	$4.26 \times 10$	$1.69 \times 10^2$
$\bar{E}_p / \text{eV}$	$2.04 \times 10^2$	$2.03 \times 10^2$	$2.08 \times 10^2$	$2.35 \times 10^2$

## 6.8. 第6章のまとめ

REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性向上のポテンシャルを評価するため、RE/Ba 固容量の異なる 5 種類の試料片に対して電子線照射を行った。また、35 MeV という高エネルギーの電子線照射が REBCO 溶融凝固バルクに与える影響を調べることも目的とした。その結果、いずれの試料も電子線照射により  $J_c$  が特に低磁場において劇的に向上した。また、RE123 超伝導母相の RE/Ba 固容量が少ない試料ほど、電子線照射による  $J_c$  向上が大きいことが明らかになった。この事実は REBCO 材料に照射欠陥以外の点欠陥を導入する際にも参考にできる可能性がある。

## 第7章

## Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの臨界電流特性

Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  特性に対しても RE 混合効果が有効であるかを評価するため、 $Ag_2O$  を 10 wt% 添加した 9 種類の REBCO バルクを作製・評価した。その結果、Ag 添加試料においても磁束ピンニング特性改善に RE 混合が有効であることが明らかとなった。また、低温・高磁場応用には Y や重希土類元素を含む RE 混合バルクが適するという指針は Ag 添加試料にも当て嵌まることが示唆された。

## 7.1. 背景

## 7.1.1. REBCO 溶融凝固バルクの諸物性値に対する Ag 添加効果

REBCO 溶融凝固バルクへの Ag 添加は、クラック発生の抑制やボイドの充填につながるため、機械的強度の向上に有効であることが知られている<sup>239,240</sup>。また Ag 添加はバルクの熱伝導率向上にも効果があり<sup>241</sup>、発熱を伴う着磁の際の熱捌けを良好なものとする。これらの理由から、優れた捕捉磁場特性を得るために Ag 添加は欠かせない手順であると言える。また REBCO 試料では Fig. 7-1 に示したように Ag 添加量に伴い融点が低下する<sup>242</sup>。そのため Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの結晶成長温度

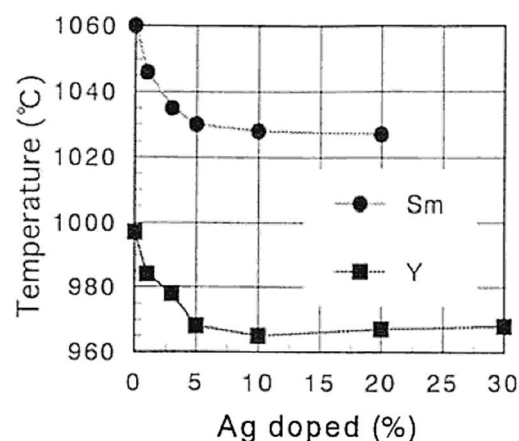


Fig. 7-1 Melting temperatures of Y- and Sm-system with various Ag contents.<sup>242</sup>

は Ag 無添加のものよりも低く設定しなければならない。結晶成長温度が低下すると Ba-Cu-O 系融液中に溶解する RE が減少するため、結晶成長速度が遅くなることにも注意する必要がある。

## 7.1.2. REBCO 溶融凝固バルクの超伝導特性に対する Ag 添加効果

REBCO 溶融凝固バルクの超伝導特性に対する Ag 添加の影響については、当研究室の中島らが最初に報告した<sup>243,244</sup>。Ag は  $Ag^+$  として RE123 相の Cu-O 鎖の Cu の一部を置換すると考えられ、その結果 RE123 相の  $a$ ,  $b$  軸長は変化しないが  $c$  軸長は伸長する。また  $Ag^+$  が Cu-O 鎖の Cu サイトを置換すると  $c$  軸方向に O-Ag-O の結合が形成され、Cu-O 鎖におけるキャリア濃度が低下するため、最適ドープ状態を達成するための酸素アニールの温度は低下する。Fig. 7-2 は DyBCO 溶融凝固バルクにおける酸素アニール温度と  $T_c^{onset}$  の関係である<sup>244</sup>。銀の添加量の増加に伴い  $T_c$  が最高となる酸素アニール温度が低下し、無添加試料と 10 wt% 添加試料では 100–125°C 異なるこ

とが分かる。またそれぞれ最適とされる徐冷速度(Ag 無添加試料で  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ 、Ag 添加試料で  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ )で成長させた場合、Ag 添加試料では無添加試料と比較して  $T_c$  の最高値が低下したことも読み取れる。しかし同じ徐冷速度の試料と比較した場合はむしろ  $T_c$  の最高値は向上した。REBCO バルクでは徐冷速度を遅くすると RE/Ba 固溶が促進し  $T_c$  が低下するため<sup>99</sup>、この  $T_c$  の向上は Ag 添加による RE/Ba 固溶の抑制による可能性もある。RE/Ba 固溶の抑制が起こっているとすると、「2 配位の  $\text{Ag}^+$  が Cu-O 鎖の Cu サイトを置換することでその領域では  $b$  軸方向に酸素が導入されず、 $\text{Ba}^{2+}$  サイト周囲の負電荷密度が低下するため」や「Ag 添加により育成温度が低下したことで RE の拡散速度が低下するため」などが理由として考えられる。Fig. 7-3 には REBCO 溶融凝固バルク (RE = Gd, Dy, Y, Ho) の Ag 無添加試料(徐冷速度  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ )および 10 wt% の  $\text{Ag}_2\text{O}$  を添加した試料(同  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ )における酸素アニール温度と  $T_c^{\text{onset}}$  の関係を示す<sup>244</sup>。

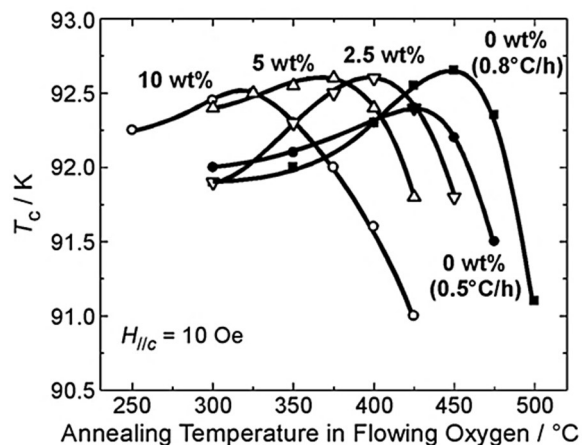


Fig. 7-2 Relationship between oxygen annealing temperature and  $T_c^{\text{onset}}$  for Ag-free (cooling rate  $0.5$  or  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ) and Ag-added ( $0.5\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ) DyBCO melt-textured bulks.<sup>244</sup>

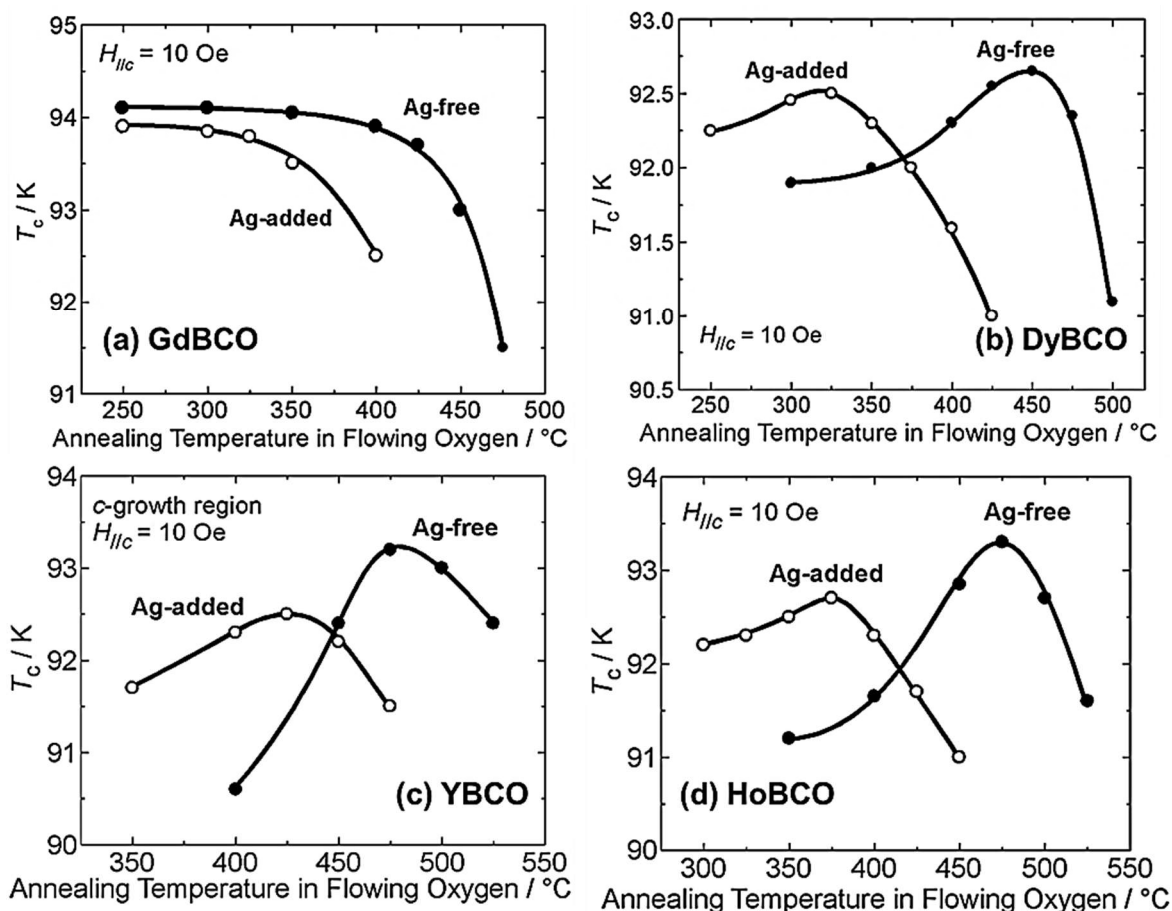


Fig. 7-3 Relationship between oxygen annealing temperature and  $T_c^{\text{onset}}$  for Ag-free (cooling rate  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ) and Ag-added ( $0.5\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ) REBCO melt-textured bulks (RE = Gd, Dy, Y and Ho).<sup>244</sup>

Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクでは磁場中の  $J_c$  が大きく向上することも知られている。Fig. 7-4 に YBCO バルクの 77 K における  $J_c$ - $B$  曲線を示すが、酸素を過剰に導入したオーバードープ状態でさえ顕著な第 2 ピークが現れたことが分かる<sup>243</sup>。Ag<sup>+</sup>が Cu-O 鎖の Cu サイトを置換した領域は、酸素量の減少やイオン半径の違いにより局所的な格子歪みが生じ、弱超伝導領域であると推測される。そのため、磁場中で有効なピンニングセンターとして機能したと考えられる。これは当研究室の石井らによる、Fe, Co, Ga の希薄ドープによる YBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  特性改善<sup>98</sup>と同様の機構であると考えられる。

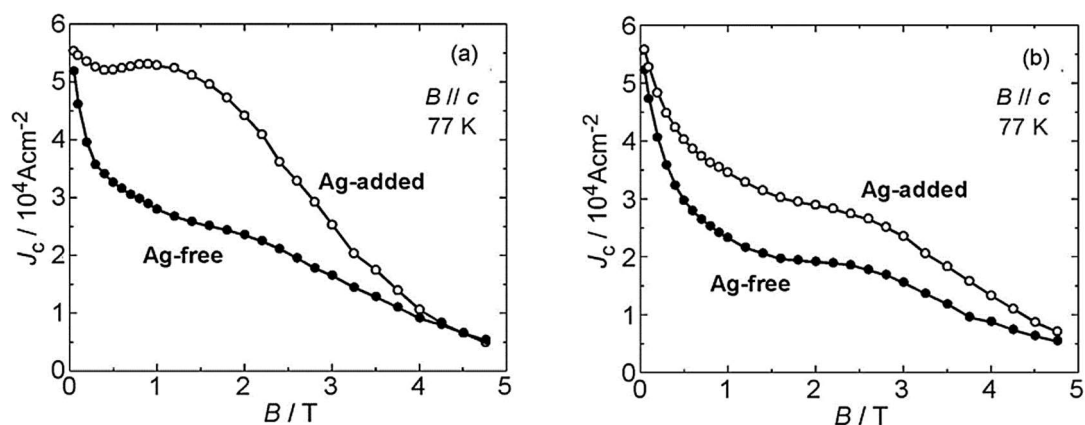


Fig. 7-4  $J_c$ - $B$  curves at 77 K for Ag-free and Ag-added YBCO melt-textured bulks in optimally doped (a) and over doped (b) state.<sup>243</sup>

Diko らは Ag 添加 YBCO 溶融凝固バルク中の Ag 濃度を、波長分散型 X 線分析を用いて評価した<sup>245</sup>。母相に分散した Y211 粒子からは Ag は検出されなかった。また、*a*-growth 領域の Ag 濃度は種結晶から離れるにつれ高くなった。ランダムに分散したドープ元素が有効なピンニングセンターとして機能する最適原子間距離はコヒーレンス長の 2 倍、すなわち Y123 の場合は 77 K で ~6 nm である<sup>246</sup>。Y123 相の Cu-O 鎖の Cu サイトへの Ag 置換の場合、Y123 相中に対して ~0.03 at% であると計算できるが、測定された Y123 相での Ag 濃度は ~0.12 at% であり、これは最適値より 4 倍高い値であった。この試料の 77 K での  $J_c$ - $B$  曲線でも顕著な第 2 ピークが見られたため、Diko らは 4 つの Ag<sup>+</sup> が正方形のクラスターを形成する可能性を指摘した<sup>245</sup>。これは酸素構造の観点からも説明できる。

## 7.2. 目的と方針

Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  特性に対しても RE 混合効果が有効であることを系統的に調べることを目的とし、Ag<sub>2</sub>O を 10 wt% 添加した 9 種類の REBCO バルク (17 mm $\phi$ ) を作製し、 $J_c$  特性を RE/Ba 固溶量を指標に評価した。また、結晶成長後のサイズが 20 mm $\phi$  の Ag 添加 REBCO バルクの育成条件を確立し、捕捉磁場特性を評価した。

## 7.3. Ag 添加 RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクの $J_c$ 特性の評価

### 7.3.1. 実験方法

本章でも RE'123 と RE''211 の原料粉末から作製した REBCO バルクを (RE', RE'')BCO と表記する。実験は Fig. 7-5 のフローチャートに従って行った。Pt の添加量を 0.1 wt% とした理由は、0.5 wt% とした第 4 章の試料では Pt を含んだ粗大な不純物が母相に分散したためである。Fig. 7-6 に溶融成長の温度パターンを示す。Table 7-1 に本研究で評価した試料の原料粉末と溶融成長のための温度  $T_1, T_2, T_3 / ^\circ\text{C}$  および徐冷速度  $r_1, r_2 / ^\circ\text{C h}^{-1}$  を記す。これらの温度は第 4 章の Ag 無添加試料での条件を参考にしつつ、試料育成の試行錯誤を重ねて決定した。結果として  $T_2$  や  $T_3$  は Ag 無添加試料より 20 – 35 $^\circ\text{C}$  低く設定し、徐冷過程を 2 段階にした。Y123 原料粉末を用いた試料では徐冷速度を Gd123 や Dy123 の原料粉末を用いた試料より低く設定した理由は、Y は Gd や Dy より Ba–Cu–O 系の融液への溶解度が小さいためである。 $T_1$  での保持時間を 20 min に短縮した理由は、Ag の拡散による種結晶の分解を防ぐためである。

$a$ -growth,  $c$ -growth 領域から切り出した試料片の種結晶からの距離をそれぞれ  $L_a, L_c$  とおく (Fig. 7-7)。格子定数精密化は、 $L_a = 2 \text{ mm}$  の位置から切り出した試料片を酸素アニールし、粉末 XRD (測定速度  $1^\circ \text{min}^{-1}$ ) で測定したピーク角度を用いて、Si を用いた内部標準法により行った。直方晶性  $\gamma_0$  は  $a, b$  軸長から第 4 章と同様に算出した。

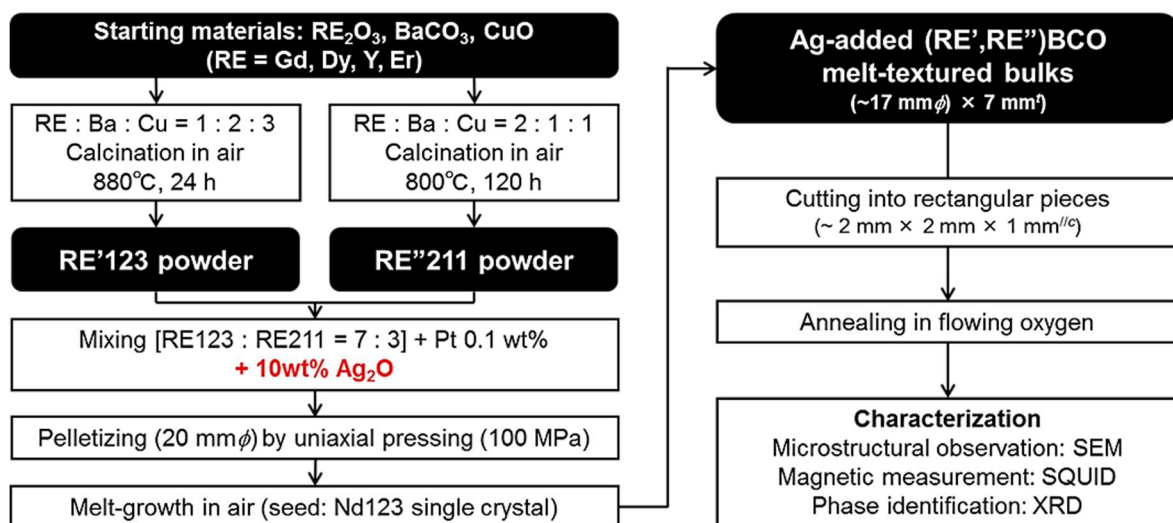


Fig. 7-5 Experimental procedure in this chapter.

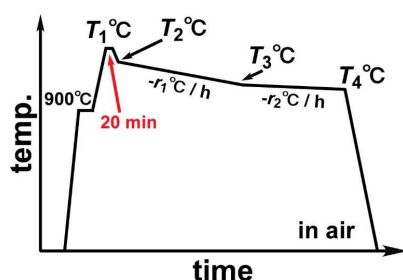


Fig. 7-6 Temperature profile for melt-growth of (RE', RE'')BCO melt-textured bulks.

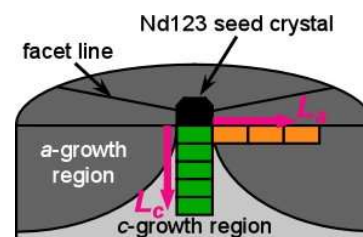


Fig. 7-7 Schematic illustration of bulks showing the positions of specimens for characterization.

Table 7-1 Starting powders and temperature conditions for melt-growth of Ag-added (RE',RE'')BCO bulks (~17 mm  $\phi$ ).

Sample name	Starting materials		Temperatures for melt-growth				Cooling rates	
	RE123	RE211	$T_1$ / °C	$T_2$ / °C	$T_3$ / °C	$T_4$ / °C	$r_1$ / °C h <sup>-1</sup>	$r_2$ / °C h <sup>-1</sup>
(Gd,Gd)BCO		Gd211	1055	1015	983	971		
(Gd,Dy)BCO	Gd123	Dy211	1050	1010	978	966	0.4	0.3
(Gd,Y)BCO		Y211	1047	1007	975	963		
(Dy,Dy)BCO		Dy211	1030	990	958	946		
(Dy,Y)BCO	Dy123	Y211	1028	988	956	944	0.4	0.3
(Dy,Er)BCO		Er211	1025	985	953	941		
(Y,Dy)BCO		Dy211	1030	990	960	948		
(Y,Y)BCO	Y123	Y211	1025	985	955	943	0.3	0.2
(Y,Er)BCO		Er211	1022	982	952	940		

## 7.3.2. 位置によるボイド分布の変化

Fig. 7-8 は作製した 9 試料の上面の写真である。全ての試料についてシングルドメインからなるバルクの育成に成功した。

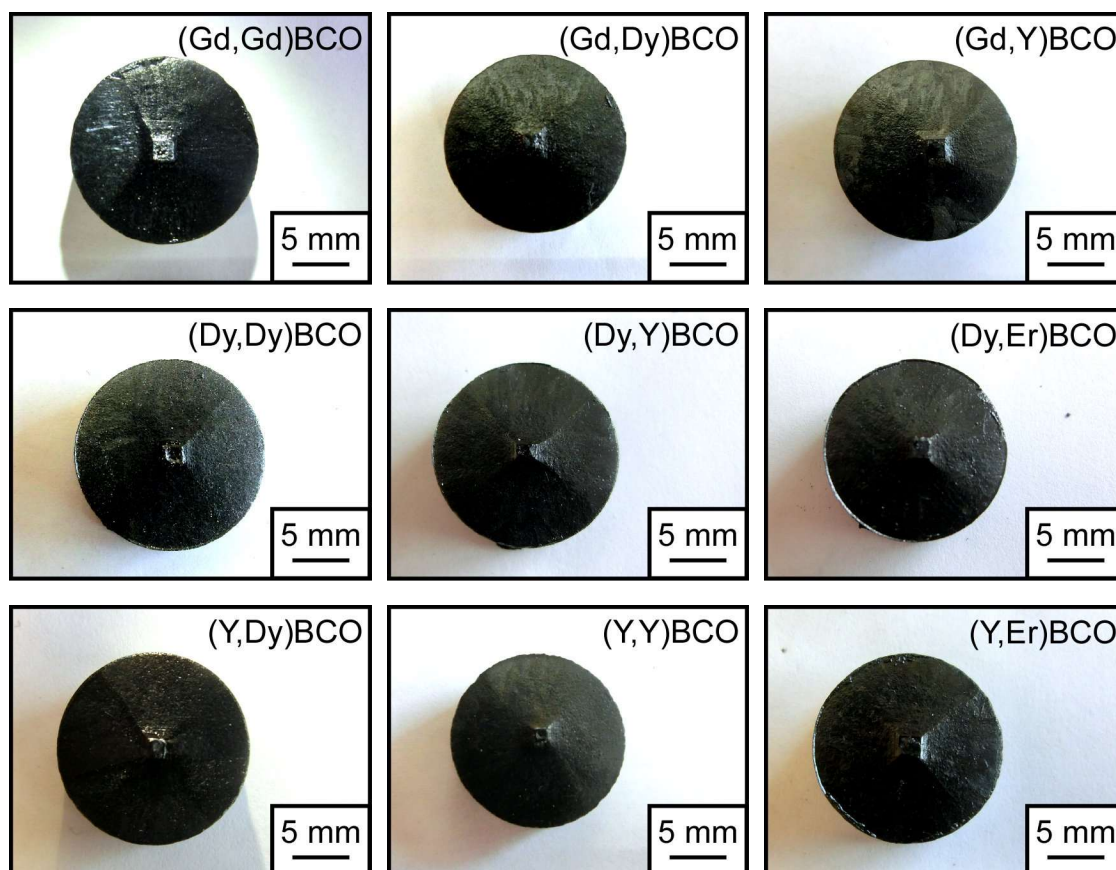


Fig. 7-8 Top views of Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks prepared in this study.

Fig. 7-9 に Ag 添加(Gd,Dy)BCO 溶融凝固バルクの  $L_c = 2, 5$  mm の位置から切り出した試料片の  $ab$  研磨面の二次電子像を示す。黄色の破線で囲われた領域には Ag が析出していた (正確には、Krabbes らが報告<sup>247</sup>した  $\text{Ag}_{0.88\pm 0.02}\text{Cu}_{0.02\pm 0.005}\text{O}_{0.10\pm 0.03}$  であると想定される)。Ag<sub>2</sub>O を添加した試料でも種結晶から離れた領域ではボイドが残存していた。機械的強度改善のためにこれらのボイドを充填するためには、微細粉末の使用や低圧純酸素雰囲気下での育成など、他の手法を融合させる必要があると考えられる。

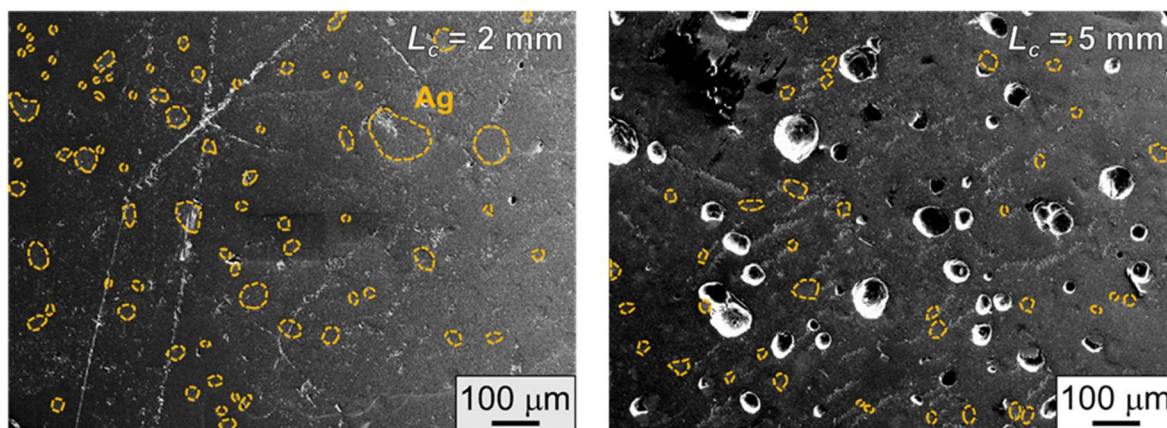


Fig. 7-9 Secondary electron images for polished  $ab$ -surfaces of sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm (left) and 5 mm (right) of Ag-added (Gd,Dy)BCO melt-textured bulk.

### 7.3.3. 酸素アニール温度の最適化と Ag 無添加試料との $J_c$ 特性の比較

超伝導特性を評価する前に各 Ag 添加 REBCO バルクの最適な酸素アニール温度の探索を、 $L_c = 3$  mm の位置から切り出した試料片を用いて試みた。4.4.1 項と同様に、試料片は酸素気流中での等温アニール(> 100 h)を 25°C 刻みで高温側から行い、各アニール処理の度に SQUID による磁化測定を行った。測定温度や磁場によって  $J_c$  値の大小関係は変わりうるため、高  $J_c$  のための最適アニール温度を単純に決定することはできないが、本研究では低温・高磁場応用に向けて重要である 60 K, 4 T での  $J_c$  が最高となるアニール温度を探索した。

Table 7-2 Optimal temperature for annealing of (RE',RE'')BCO bulks in flowing oxygen.

Sample name	Optimal annealing temperature / °C
(Gd,Gd)BCO	300
(Gd,Dy)BCO	300
(Gd,Y)BCO	350
(Dy,Dy)BCO	350
(Dy,Y)BCO	375
(Dy,Er)BCO	350
(Y,Dy)BCO	375
(Y,Y)BCO	375
(Y,Er)BCO	375



Table 7-2 に各 Ag 添加 REBCO バルクについて探索した最適な酸素アニール温度を記す。使用した RE のイオン半径が小さいほど Cu-O 鎖に酸素が導入されにくくなるため、低い温度でのアニールが必要となった。各試料の磁化率の温度依存性と 40, 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性の、酸素アニール温度による変化は本章の補遺で示す。ここでは代表として Ag 添加(Gd,Dy)BCO での変化を、Ag 無添加試料と併せて Fig. 7-10 に示す。

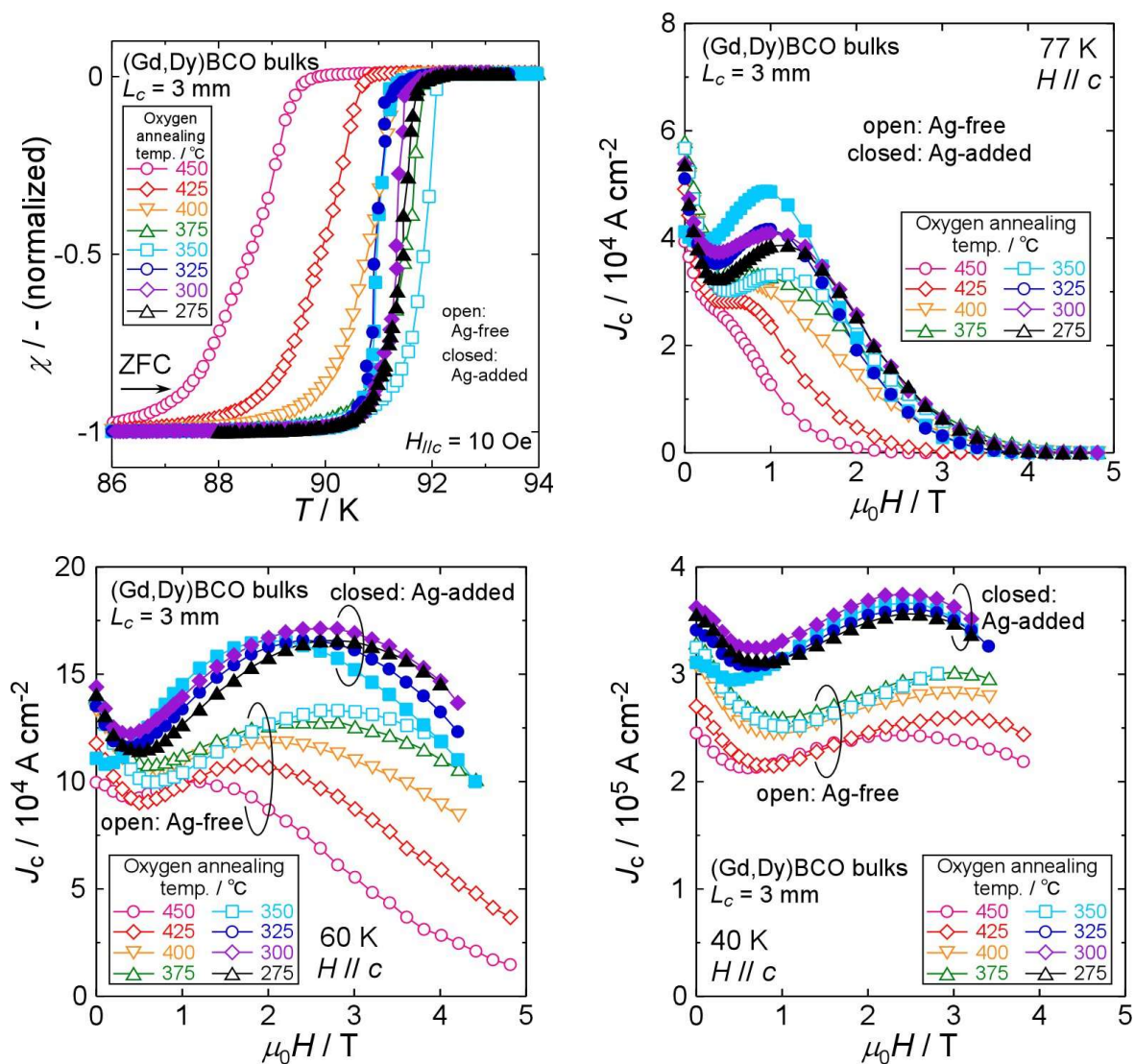


Fig. 7-10 Temperature dependences of magnetization and magnetic field dependences of  $J_c$  at 77, 60 and 40 K for (Gd,Dy)BCO melt-textured bulks with/without Ag-addition.

(Gd,Dy)BCO では  $T_c$  の値は酸素アニールが低くなるほど向上した。275°C での酸素アニール後の  $T_c$  は、Ag 添加試料よりも Ag 無添加試料の方が高かった。両試料の  $T_c$  の変化は背景の Fig. 7-3 (a) と同様であった。  $J_c$  の値は Ag 添加試料の方が Ag 無添加試料よりも高かった。これは背景で説明したように、 $Ag^+$  の一部が RE123 母相の Cu-O 鎖の Cu サイトを置換したことで、その領域が磁場中でピンニングセンターとなったためであると考えられる。

### 7.3.4. 77 K におけるピンニング力密度と RE/Ba 固溶量の関係

Ag 添加(RE',RE'')BCO の  $L_c = 2$  mm の位置から切り出した試料片の 77 K における  $F_p$  の磁場依存性を Fig. 7-11 に示す。1 種類の RE から作製した試料と比較して、RE 混合試料は高い  $F_p$  を示した。このことから、RE 混合は Ag 添加試料についても、ピンニング力向上に有効であることが明らかとなった。

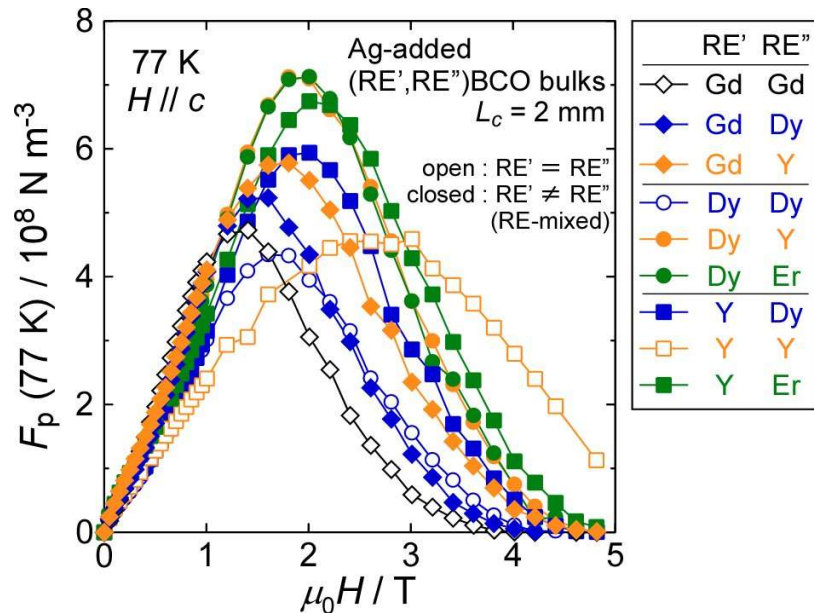


Fig. 7-11 Magnetic field dependences of  $F_p$  at 77 K for Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks; RE' = RE'' (open) and RE-mixed (closed).

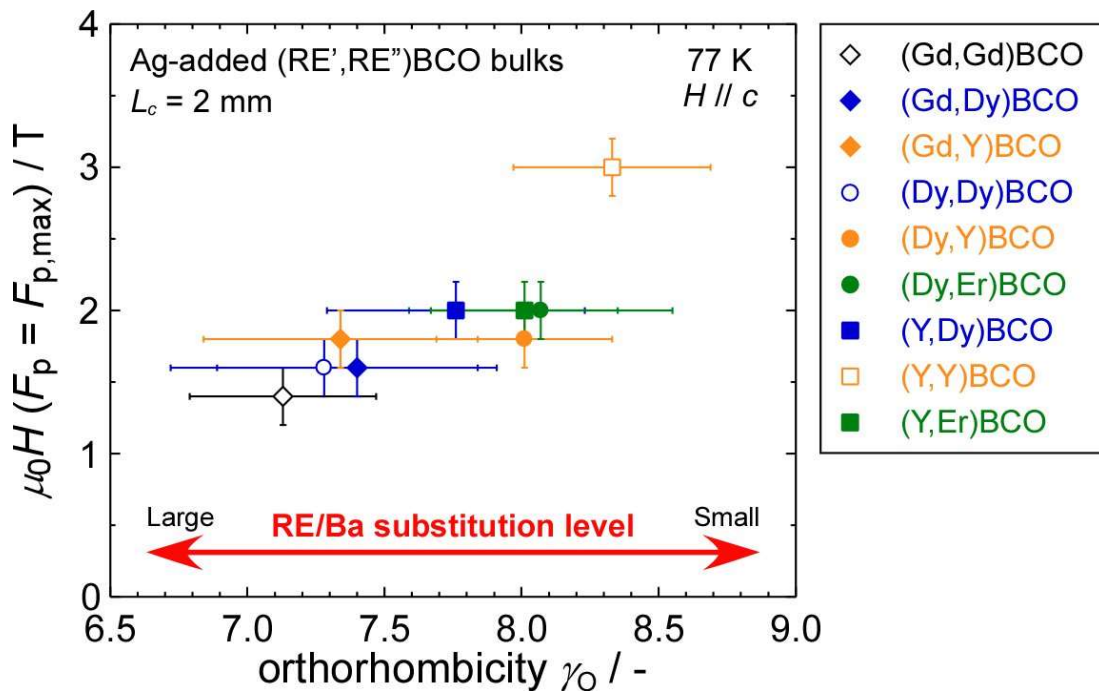


Fig. 7-12 The relationship between peak field  $\mu_0 H (F_p = F_{p,max})$  at 77 K and orthorhombicity  $\gamma_0$  for Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks.

$F_p$  が最大値となったピーク磁場と試料の直方晶性 $\gamma_0$  (本章補遺参照)の関係を Fig. 7-12 に示す。 $\gamma_0$  が大きな試料、すなわち RE/Ba 固容量が少ないと想定される試料ほど、ピーク磁場が高磁場となった。第4章でも触れたように、RE/Ba 固溶領域は低濃度の場合は磁束ピンニングセンターとしてはたらくが、RE123 母相の超伝導凝縮エネルギーを低下させる要因でもある。そのため、RE/Ba 固容量の少ない試料が高磁場まで強い超伝導を維持できたと考えられる。

Fig. 7-13 は 77 K における  $F_p$  の最大値  $F_{p,max}$  と  $\gamma_0$  の関係である。1 種類の RE から作製した試料と比較して RE 混合試料が高い  $F_p$  を示した。これは第4章で考察したように、イオン半径が異なる RE を 2 種類混合したことにより生じた格子の歪みに起因する可能性が考えられる。また、RE 混合試料の中では RE/Ba 固容量が少ないほどピンニング力が向上することが明らかとなった。この原因は前述のとおり、RE/Ba 固容量の違いによる母相の超伝導凝縮エネルギーの違いによると考えられる。

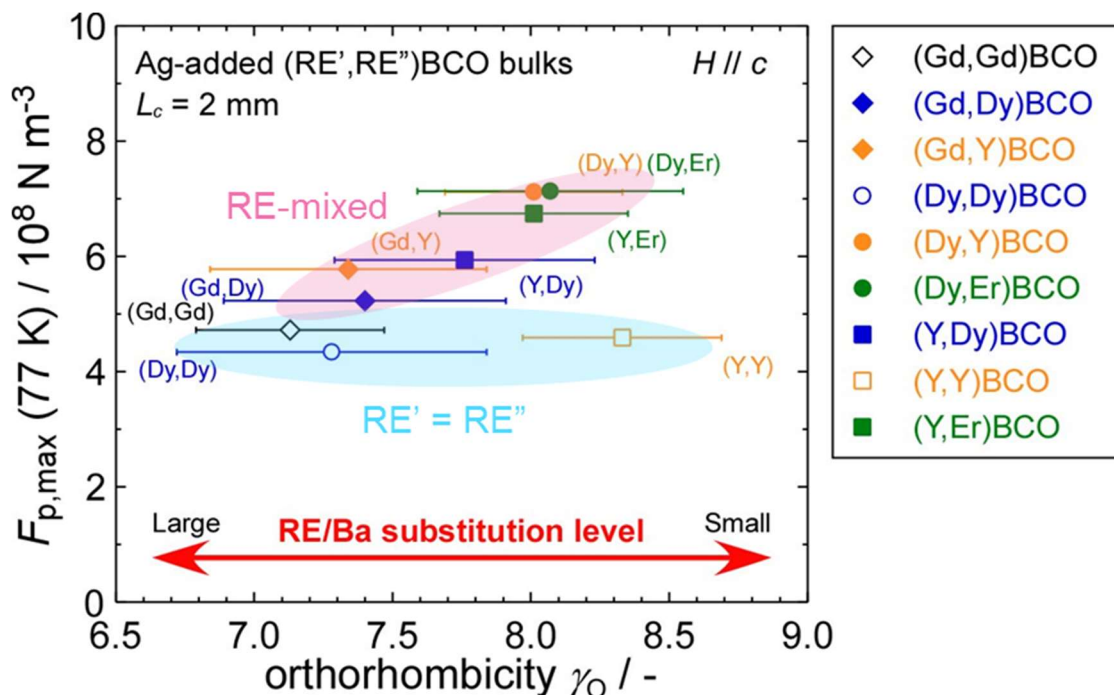


Fig. 7-13 The relationship between  $F_{p,max}$  at 77 K and orthorhombicity  $\gamma_0$  for Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks.

### 7.3.5. 高 $J_c$ 化に向けたREの組合せの提案

77 K よりも低温において  $J_c$  特性改善に有効である RE の組合せを考察する。5 T までの磁化測定からは 60 K における  $F_{p,max}$  を評価できないため、ここでは  $J_c$  で評価する。Fig. 7-14 は  $c$ -および  $a$ -growth 領域から切り出した試料片の 60 K における  $J_c$  の磁場依存性である。まず  $c$ -growth 領域の  $L_c = 2$  mm の位置から切り出した試料片の  $J_c$  特性を見ると、(Dy,Y)BCO, (Dy,Er)BCO, (Y,Er)BCO が ~4 T まで高い  $J_c$  を示した。この 3 試料には次のような共通点がある。まず、いずれも重希土類元素や Y を用いた RE 混合試料である。そして、用いた 2 種類の RE (RE' および RE'') のうち、イオン半径の大

きな RE を RE123 原料粉末に用いた試料である。前者については第 4 章や前項で考察したように、重希土類元素や Y を用いることで RE/Ba 固溶が抑制されたためであると考えられる。後者については第 5 章で考察したように、RE のイオン半径の大小に起因する包晶温度もしくは溶解度の違いにより、最終組織の RE211 粒子の粗大化が抑制されたためであると推測できる。

また、バルクを大型化した際にその性質の捕捉磁場への寄与が大きくなる *a*-growth 領域で、RE の組合せによる  $J_c$  特性の違いはより顕著であった。さらに *a*-growth 領域では、イオン半径の近い RE を組み合わせた RE 混合試料である (Dy,Y)BCO と (Y,Er)BCO が高い  $J_c$  を示した。

以上より Ag 添加 REBCO バルクにおいても、低温・高磁場の応用には、重希土類元素や Y を用いた RE 混合試料が高いポテンシャルを有することが示唆された。

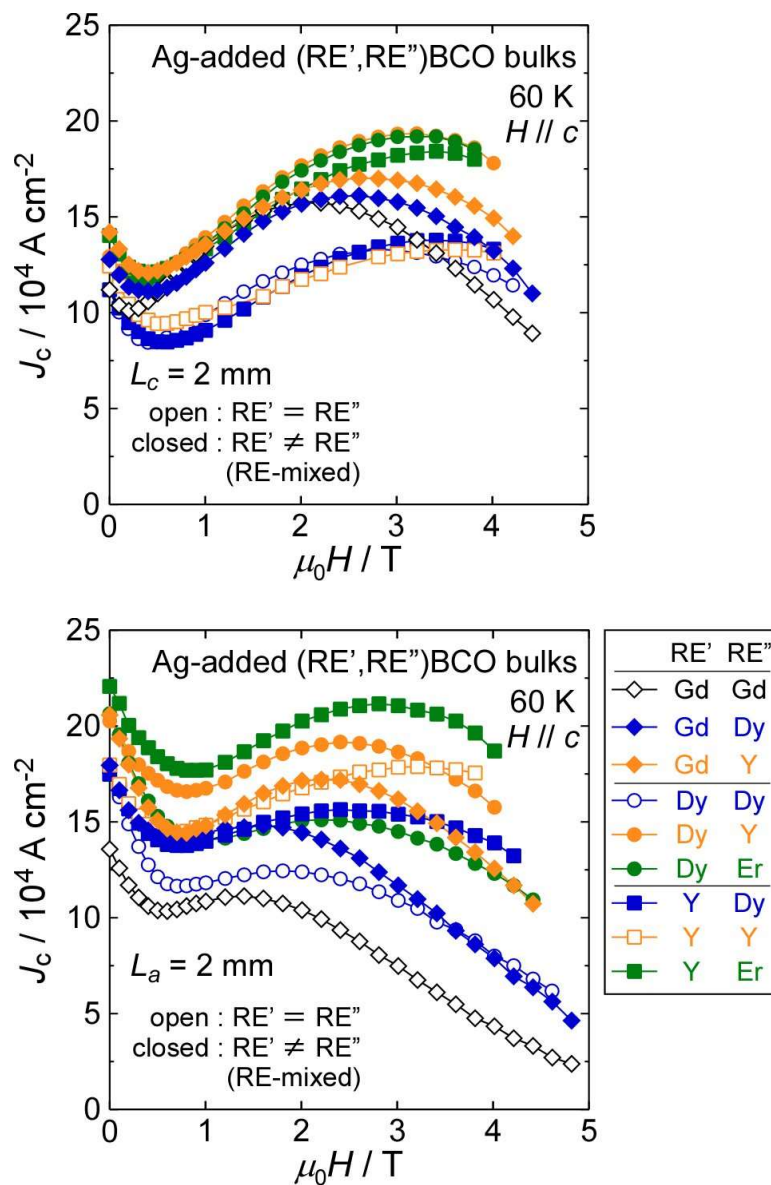


Fig. 7-14 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 60 K for specimens cut from  $L_c = 2 \text{ mm}$  (top) and  $L_a = 2 \text{ mm}$  (bottom) of Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks.

## 7.4. Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの大型化と捕捉磁場特性

次に、前節で提案した  $J_c$  特性改善に向けた RE の組合せが、捕捉磁場特性改善にも有効であるかを調査するため、やや大型化したバルク (~20 mm $\phi$ ) を作製し、その捕捉磁場を評価した。

### 7.4.1. 実験方法

実験は Fig. 7-15 のフローチャートに従って行った。RE123 原料粉末には、第3章での結果をもとに、TEP 株式会社で作製した微細粉末を使用した。前駆体ペレットの底面には  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉末をエタノールで溶かし塗布した (Fig. 7-16)。Yb123 の包晶温度は Gd123, Dy123, Y123 などよりも低いことから、熔融成長中の底面からの結晶成長の抑制を期待できるためである。本研究でも、RE'123 と RE''211 の原料粉末から作製した REBCO 熔融凝固バルクを (RE', RE'')BCO と呼ぶ。熔融成長の温度パターンを Fig. 7-17 に、その温度と徐冷速度を Table 7-3 に示す。25 mm $\phi$  の前駆体ペレットは熔融成長後 ~20 mm $\phi$  に収縮した。全ての試料について Fig. 7-19 に示したようにシングルドメインからなるバルクの育成に成功した。上面・底面を研磨後に行ったバルクの酸素気流中でのアニールの温度パターンを Fig. 7-18 に、その温度を Table 7-4 に示す。まず 450°C で 60 h 保持することでバルク内部まで酸素が拡散することを狙った。その後保持した温度は前節にて試料片を用いて最適化した温度である。300°C という低温でアニールした場合は保持時間を他の試料よりも長く設定した。試料中でのクラック発生を抑制するため、試料は急冷でなく炉冷で冷却した。

捕捉磁場測定は鉄道総合技術研究所の協力の下、磁場中冷却法により行った。液体窒素での冷却による 77 K での捕捉磁場分布の評価は、印加磁場は 1 T、減磁速度は 30  $\text{G s}^{-1}$ 、バルク上面と Hall プロブの距離は 0.5 mm であった。30 mm 四方の面を 0.5 mm 四方刻みで測定した。冷凍機冷却による捕捉磁場の温度依存性は、35 K において 5 T で着磁して昇温しながら測定した。減磁速度は 30  $\text{G s}^{-1}$ 、昇温速度は ~0.002°C  $\text{s}^{-1}$ 、バルク上面と Hall 素子の距離は 0.07 mm であり、上面と底面の値を測定した。

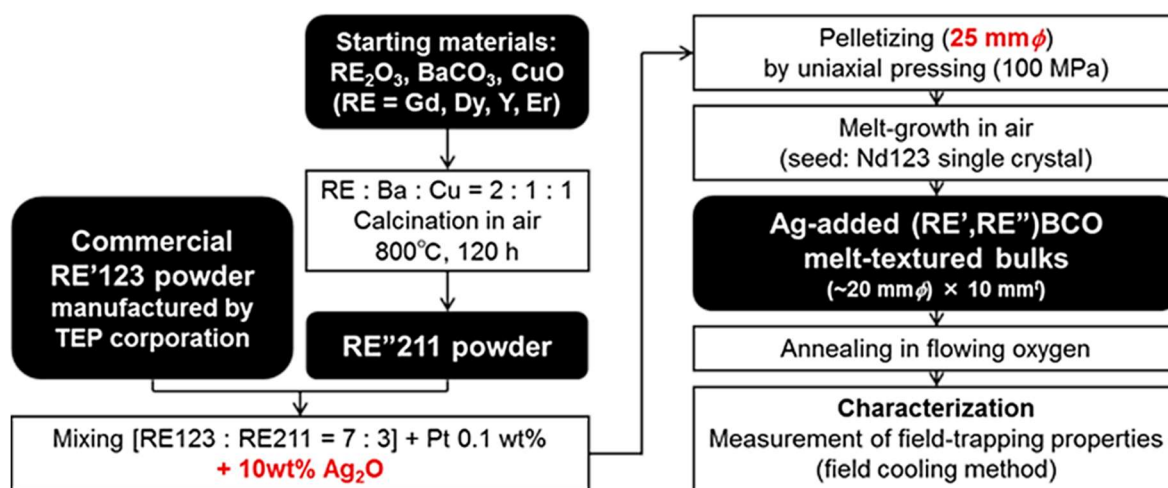


Fig. 7-15 Experimental procedure in this chapter.

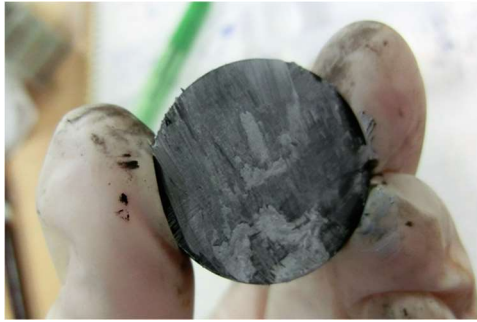


Fig. 7-16 Bottom of precursor pellet coated with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  powder.

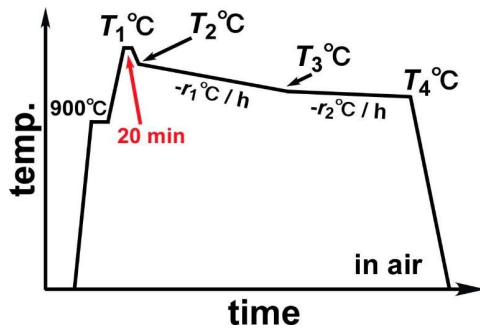


Fig. 7-17 Temperature profile for melt-growth of  $(\text{RE}', \text{RE}'')$ BCO melt-textured bulks.

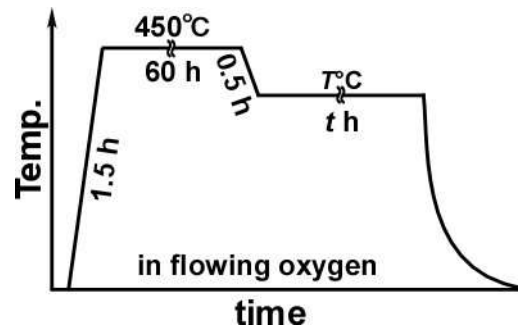


Fig. 7-18 Temperature profile for annealing of  $(\text{RE}', \text{RE}'')$ BCO melt-textured bulks in flowing oxygen.

Table 7-3 Starting powders and temperature conditions (Fig. 7-17) for melt-growth of Ag-added  $(\text{RE}', \text{RE}'')$ BCO bulks ( $\sim 20 \text{ mm } \phi$ ).

Sample name	Starting materials		Temperatures for melt-growth				Cooling rates	
	RE123	RE211	$T_1$ / °C	$T_2$ / °C	$T_3$ / °C	$T_4$ / °C	$r_1$ / °C h <sup>-1</sup>	$r_2$ / °C h <sup>-1</sup>
(Gd,Gd,)BCO	Gd123	Gd211	1055	1015	983	965	0.4	0.3
(Gd,Dy)BCO		Dy211	1050	1010	978	960		
(Dy,Y)BCO	Dy123	Dy211	1030	990	958	940	0.4	0.3
(Y,Y)BCO	Y123	Y211	1025	985	955	937	0.3	0.2
(Y,Er)BCO		Er211	1022	982	952	934		

Table 7-4 Conditions for annealing of Ag-added  $(\text{RE}', \text{RE}'')$ BCO bulks (Fig. 7-18).

Sample name	$T / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$
(Gd,Gd,)BCO	300	150
(Gd,Dy)BCO		
(Dy,Y)BCO		
(Y,Y)BCO	375	120
(Y,Er)BCO		

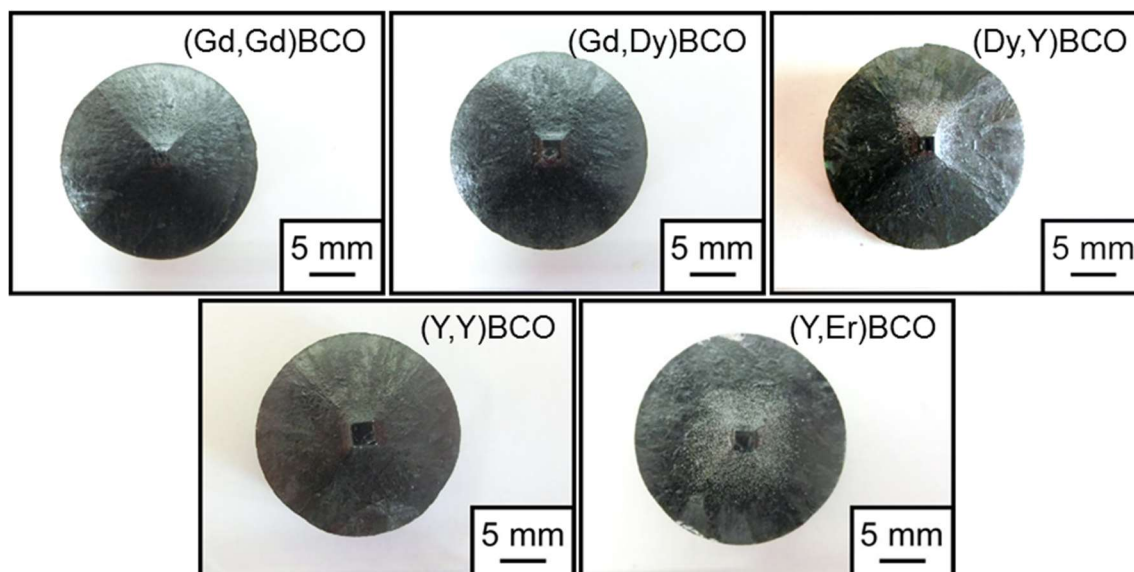


Fig. 7-19 Top views of Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks ( $\sim 20$  mm $\phi$ ).

#### 7.4.2. 77 K における捕捉磁場分布

##### ① (Gd,Gd)BCO および(Gd,Dy)BCO

Fig. 7-20 に(Gd,Gd)BCO および(Gd,Dy)BCO の 77 K における捕捉磁場分布(単位: G)を示す。捕捉磁場  $B_T$  の最大値  $B_{T,max}$  は 200 G と非常に低かった。いずれの試料もバルクの外側と中心部のわずかな領域のみ磁場を捕捉した。これはバルクに周方向にクラックが入っていた可能性が考えられる。また、酸素気流中でのアニールが不足していた可能性もある。これらの試料は最終的に 300°C という低温でアニールを行った。アニールの時間は他の試料よりも長かったが、それでも時間が不足していたことが考えられる。

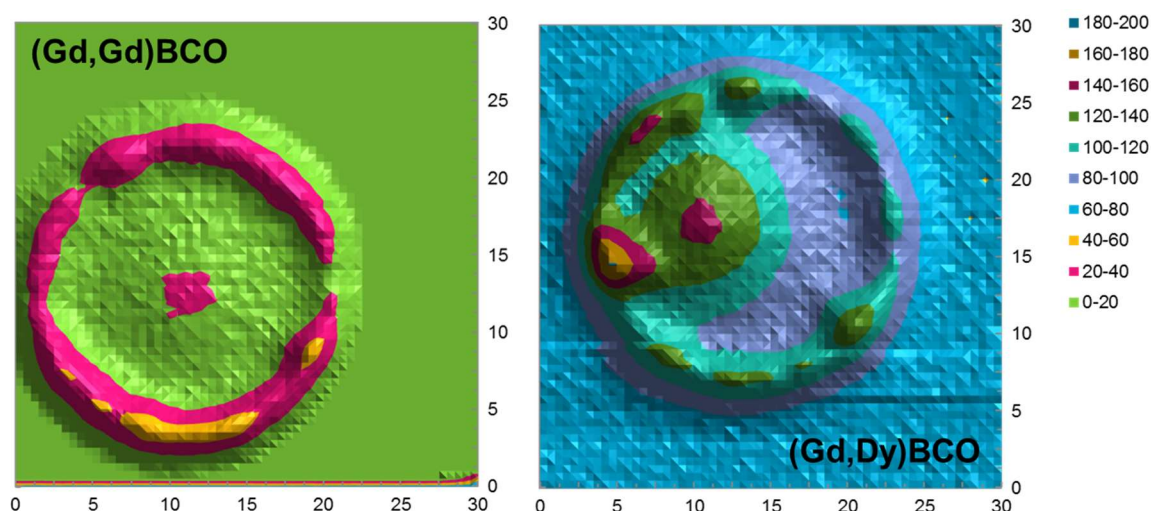


Fig. 7-20 Distributions of trapped field  $B_T$  / G at 77 K for (Gd,Gd)BCO (left) and (Gd,Dy)BCO (right).

② (Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO, (Y,Er)BCO

Fig. 7-21, Fig. 7-22, Fig. 7-23 に(Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO, (Y,Er)BCO それぞれの 77 K における捕捉磁場分布 (単位: G)を示す。また捕捉磁場の最大値  $B_{T,max}$  のバルク上面 0.5 mm における測定値と、その値から Biot-Savart の法則を用いて見積もったバルク上面 0 mm における推測値を Table 7-5 に記す。なお、Fig. 7-23 で分布の一部が乱れた箇所は、Hall プローブとバルク表面が接したためであり、本質的なものではない。

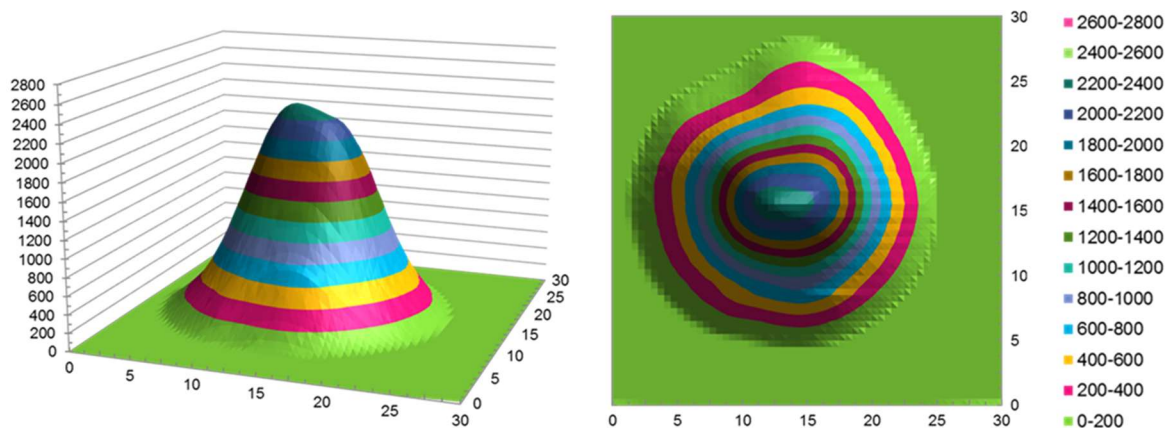


Fig. 7-21 Distributions of trapped field  $B_T / G$  at 77 K for (Dy,Y)BCO.

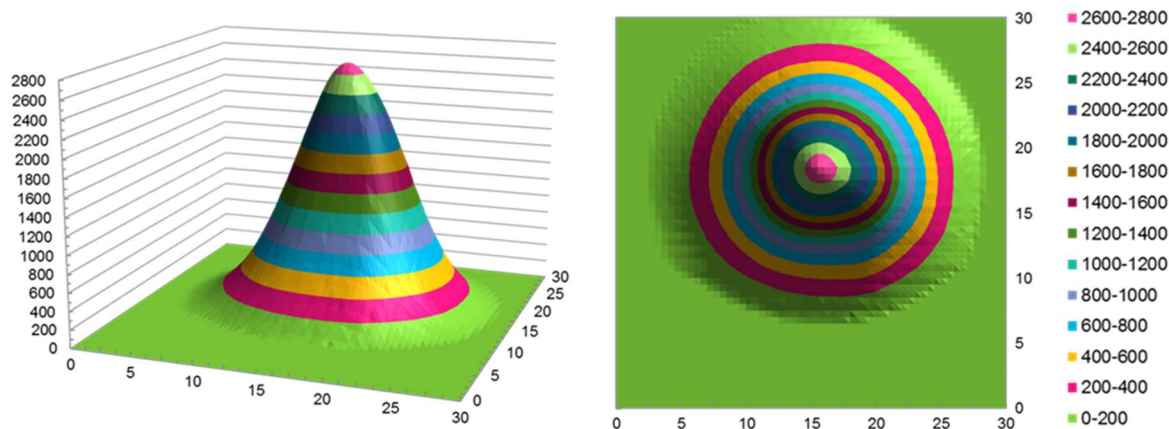


Fig. 7-22 Distributions of trapped field  $B_T / G$  at 77 K for (Y,Y)BCO.

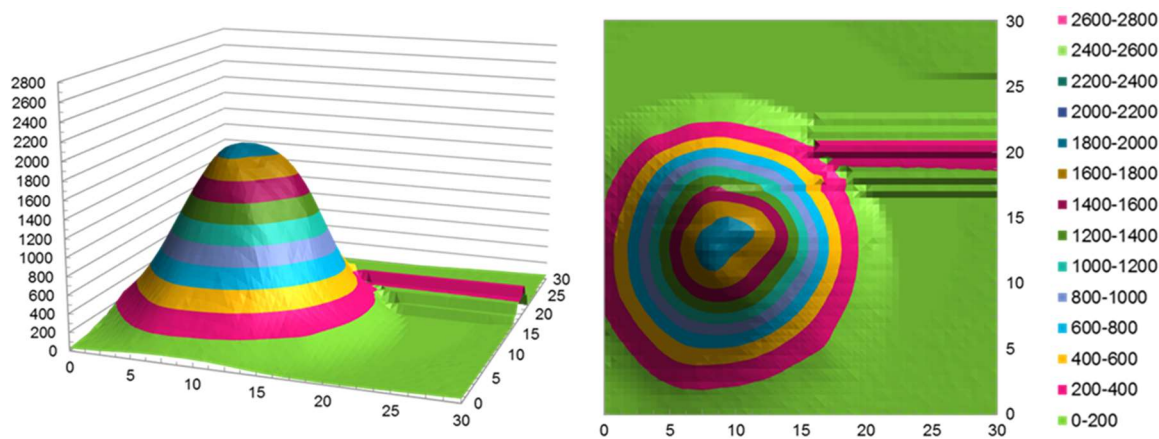


Fig. 7-23 Distributions of trapped field  $B_T / G$  at 77 K for (Y,Er)BCO.



Table 7-5  $B_{T,max}$  at 77 K for (Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO and (Y,Er)BCO.

Sample	$B_{T,max}$ ( $z = 0.5$ mm) / T (measured)	$B_{T,max}$ ( $z = 0$ mm) / T (estimated)
(Dy,Y)BCO	0.24	0.34
(Y,Y)BCO	0.27	0.39
(Y,Er)BCO	0.19	0.27

いずれの試料の捕捉磁場分布もコーン型であった。この 3 試料では RE 混合をしていない(Y,Y)BCO が最も高い  $B_{T,max}$  を示した。7.3.4 項で記した RE 混合による  $F_p$  向上を反映した結果ではなかった。これは低い  $B_T$  の値による可能性が考えられる。Fig. 7-11 の Ag 添加試料における 77 K での  $F_p$  の磁場依存性も、0.5 T 以下の磁場下では試料間で顕著な違いは観られなかった。 $F_p$  の変化を  $B_T$  の値にも反映させるためには、より高い磁場を捕捉できるバルクを開発しなければならない。

### 7.4.3. 捕捉磁場の温度依存性

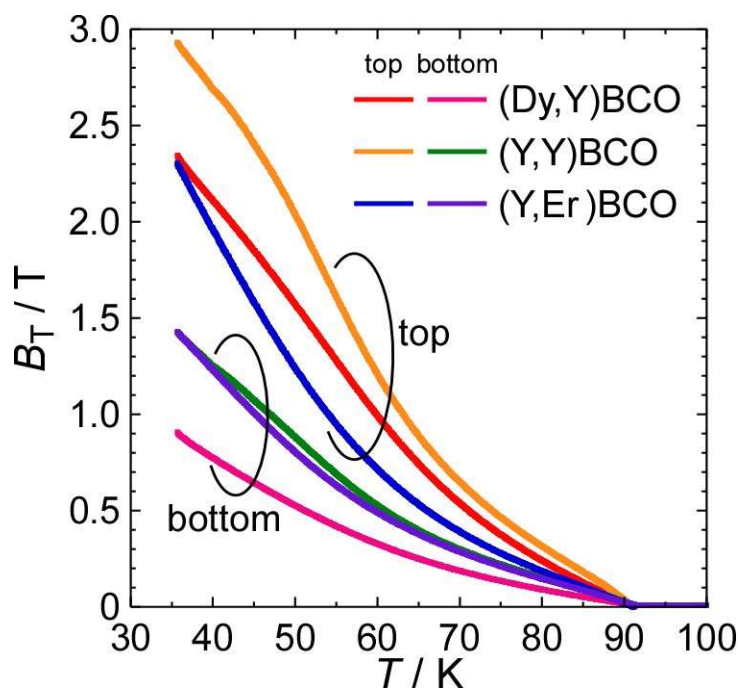


Fig. 7-24 Temperature dependences of trapped fields for top and bottom sides of (Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO and (Y,Er)BCO.

Fig. 7-24 は(Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO, (Y,Er)BCO の上面および底面の中央部における捕捉磁場  $B_T$  の温度依存性である。上面は 40 K において 2.3 – 3.0 T の  $B_T$  を示した。

(Dy,Y)BCO は底面側で  $B_T$  が極端に低かった。これは底面まで結晶成長が進まなかったため、もしくは、底面付近において RE/Ba 固容量が過剰となり、超伝導特性が著しく劣化したためであると考えられる。

(Y,Er)BCO は 77 K では 3 試料で最も低い値であったが、40 K では上面では (Dy,Y)BCO に、底面では(Y,Y)BCO の値に匹敵した。すなわち温度低下による  $B_T$  の向

上が最も大きかった。これは(Y,Er)BCOが低温・高磁場まで高 $J_c$ を維持するという第4章での結果と同様に、RE/Ba固容量の少ないRE混合REBCOバルクであるためである可能性がある。しかしいずれの試料も $B_T$ が低く、Fig. 7-25で示した40 Kにおける $J_c$ 特性 (~17 mm $\phi$ のバルクから切り出し後に酸素アニールを行った試料片での結果。60 Kでの $J_c$ 特性はFig. 7-14参照)の違いは、 $B_T$ 特性に反映されなかった。

#### 7.4.4. 捕捉磁場向上にむけて

本章で作製した~20 mm $\phi$ のREBCOバルクはいずれも捕捉磁場の値が他の報告と比較すると低かった。まず、この原因をFig. 7-26のAg添加(Y,Er)BCOバルクを用いて考察する。このバルクは前項までのAg添加(Y,Er)BCOバルクと同条件で育成したが、端まで結晶成長の進まなかった領域が一部存在した。ただしその領域を除けば結晶成長は良好であると見受けられた。この試料を前項までのAg添加(Y,Er)BCOバルクと同条件で酸素気流中のアニールを行った上で、試料片に切り出し、磁化測定を行った。

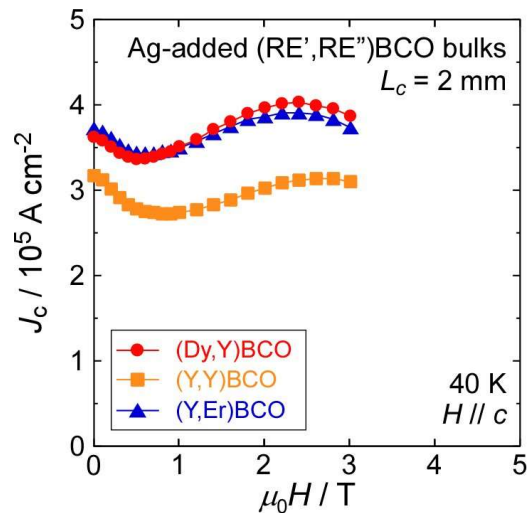


Fig. 7-25 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 40 K for sample pieces cut from Ag-added (Dy, Y)BCO, (Y, Y)BCO and (Y, Er)BCO (~17 mm $\phi$ ). Those specimens were annealed in flowing oxygen after being cut.



Fig. 7-26 Top views of failed Ag-added (Y, Er)BCO melt-textured bulks (~20 mm $\phi$ ).

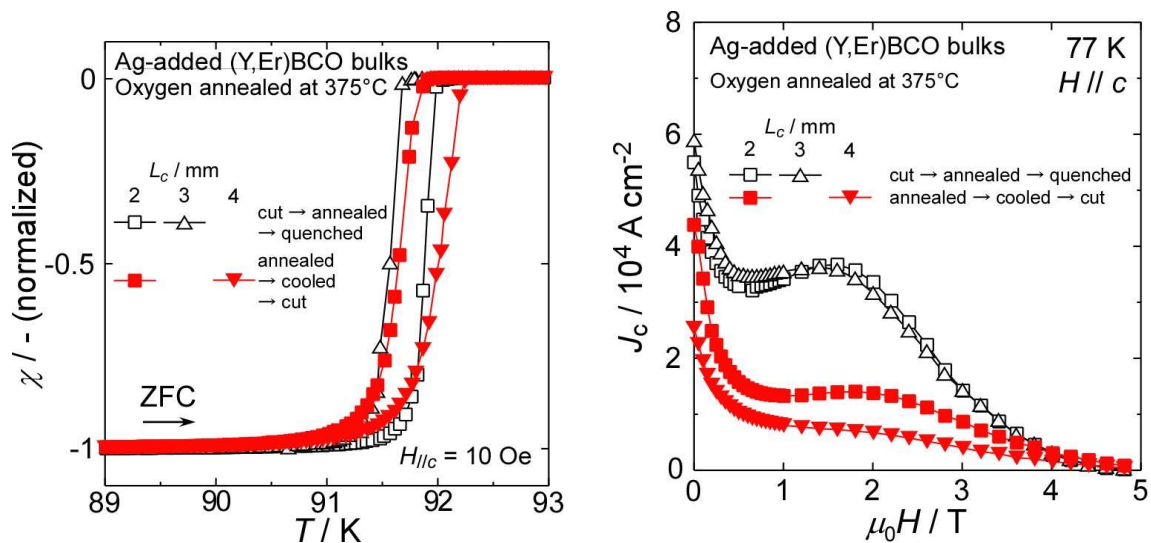


Fig. 7-27 Temperature dependences of magnetization (left) and magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K (right) for specimens of Ag-added (Y, Er)BCO melt-textured bulks annealed before/after cutting process (closed/open).

その磁化率の温度依存性および 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 7-27 に示す。参考として 7.3 節での Ag 添加(Y,Er)BCO バルク ( $\sim 17\text{ mm}\phi$ 、切り出し後に酸素アニール  $\rightarrow$  急冷)のデータも載せる。切り出した後にアニールを行った試料と比較すると、切り出す前にアニールを行った試料の方が僅かに高い  $T_c$  と、著しく低い  $J_c$  を磁場中で示した。また不可逆磁場  $H_{irr}$  はわずかに高くなった。これは酸素量が増加し、 $T_c$  の面から見れば最適ドーピング状態に、 $J_c$  の面から見ればオーバードーピング状態に近づいたためであると考えられる。酸素量の増加により酸素欠損由来のピンニング力が低減したことが示唆される。これは酸素アニール後の炉冷による冷却過程において酸素を過剰に取り込んだためである可能性がある。 $J_c$  の面から見て最適ドーピング状態に近づけるためには、炉冷中の雰囲気は純酸素ではなく 20%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  にするなどの工夫が必要であると考えられる。

また、上面と底面で  $B_T$  が大きく異なったことから、底面付近での結晶成長の不良や超伝導特性の劣化が疑われるが、これは  $c$  軸方向により長いバルクを育成し、底面を切断することで劣化した領域を取り除き解決する必要がある。Fig. 7-28 は  $21.5\text{ mm}\phi \times 25\text{ mm}^t$  の YBCO バルクである<sup>78</sup>。この上面  $17.5\text{ cm}$  を切り出した試料は 77 K において 0.5 T 以上の高い  $B_T$  を記録した。

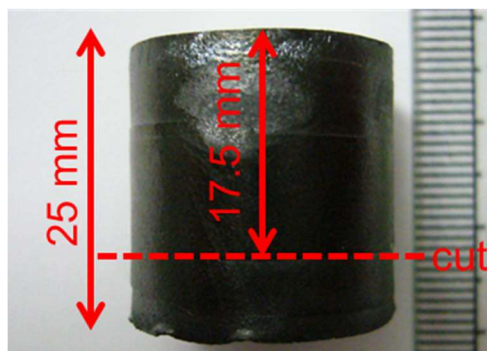


Fig. 7-28 Photo image of cylindrical YBCO melt-textured bulk ( $21.5\text{ mm}\phi \times 25\text{ mm}^t$ ).<sup>78</sup>

酸素アニールの条件最適化、バルクの大型化、特性が悪い領域の除去により高  $B_T$  を有する試料を作製できなければ、 $J_c$  や  $F_p$  の特性の変化が  $B_T$  にどう反映されるかを評価できないと考えられる。

## 7.5. 第7章のまとめ

Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  特性に対しても RE 混合効果が有効であることを調べるため、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を 10 wt% 添加した 9 種類の REBCO バルク ( $\sim 17\text{ mm}\phi$ ) を作製・評価した。その結果、Ag 添加試料においても磁束ピンニング特性改善に RE 混合が有効であることが明らかとなった。また、低温・高磁場応用には Y や重希土類元素を含む RE 混合バルクが適するという指針は Ag 添加試料にも当て嵌まることが示唆された。

一方、 $\sim 20\text{ mm}\phi$  の同バルクを作製し捕捉磁場特性を評価した結果、捕捉磁場の値が著しく低いことから、 $J_c$  の変化による捕捉磁場の変化を満足に評価することが本研究ではできなかった。酸素アニール条件の最適化やバルクの大型化により捕捉磁場を向上させることで評価が可能となることが期待される。

## 7.6. 第7章の補遺

### 7.6.1. 酸素アニール温度によるAg添加REBCOバルクの超伝導特性の変化

7.3.3 項で述べた各試料の  $L_c = 3$  mm の位置での、酸素アニールの温度による磁化率の温度依存性の変化を Fig. 7-29 に示す。RE/Ba 固溶量が多いと想定される(Gd,Gd)BCO や(Gd,Dy)BCO は酸素アニールの温度を低くしても超伝導転移の幅が 1 K ほどあり、他の試料と比較するとブロードであった。殆どの試料において  $T_c^{\text{onset}}$  は低温でのアニールにより向上したが、(Y,Y)BCO と (Y,Er)BCO では  $350^\circ\text{C}$  のアニールの追加により  $T_c^{\text{onset}}$  が僅かに低下した。

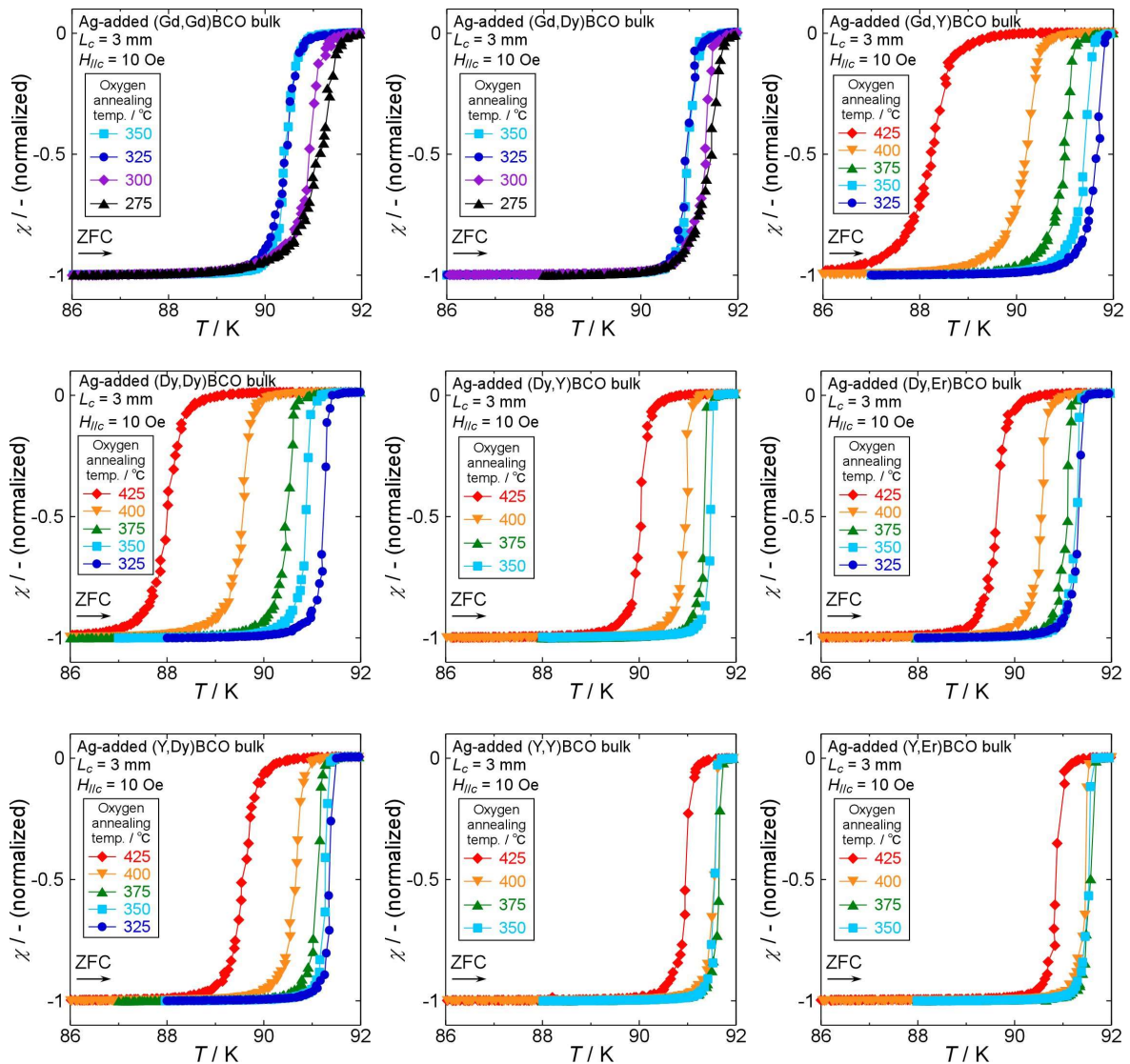


Fig. 7-29 Temperature dependences of magnetization for sample pieces cut from  $L_c = 3$  mm of (RE',RE'')BCO annealed at various temperatures; RE' = Gd (top), Dy (middle) and Y (bottom).

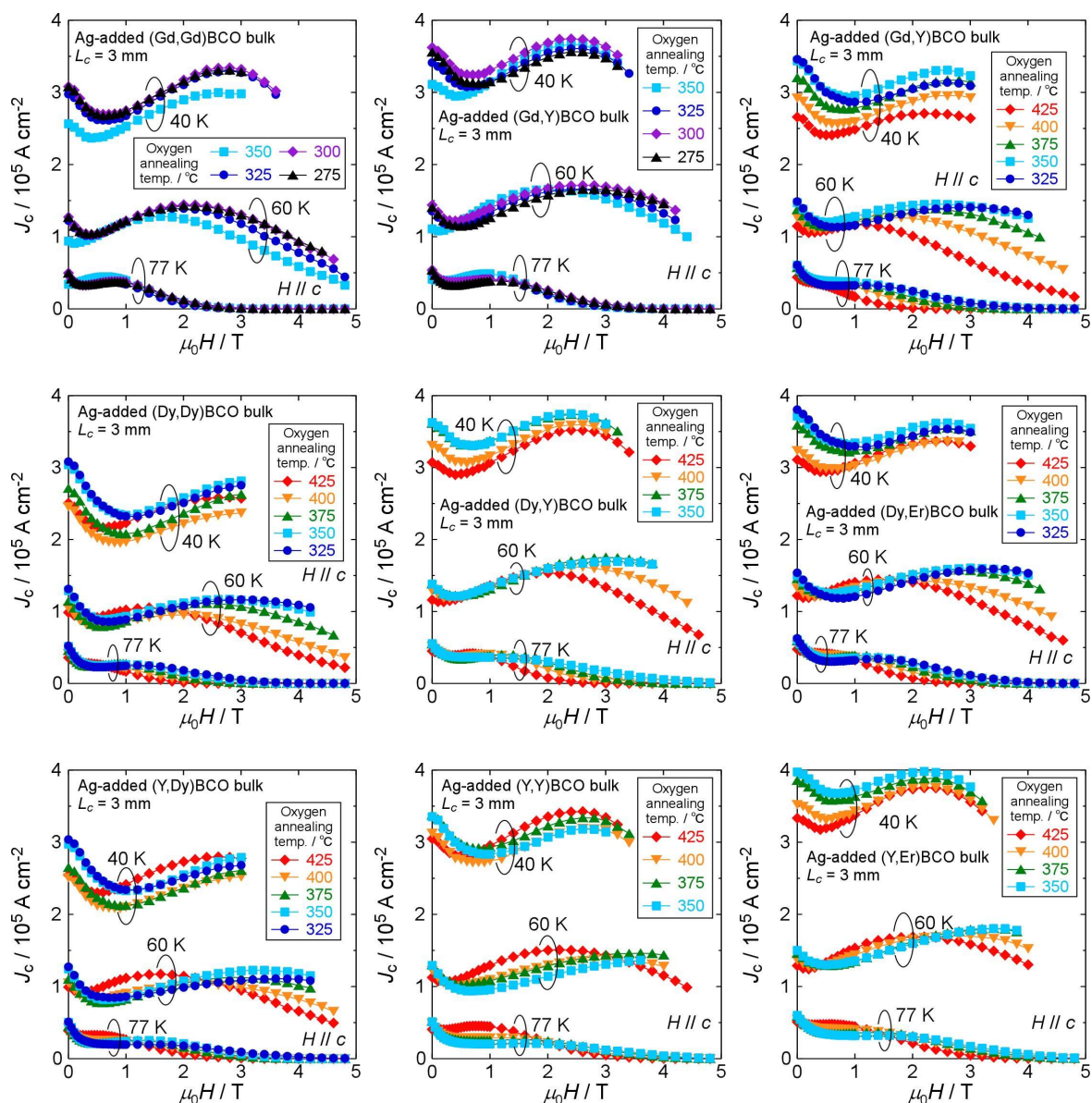


Fig. 7-30 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 40, 60 and 77 K for sample pieces cut from  $L_c = 3$  mm of  $(RE', RE'')$ BCO annealed at various temperatures;  $RE' = \text{Gd}$  (top),  $\text{Dy}$  (middle) and  $\text{Y}$  (bottom).

Fig. 7-30 は酸素アニールの温度による 40, 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性の変化である。殆どの試料において、アニール温度の低下に伴い  $J_c$  は向上していき、ある温度より低くなると逆に低下した。7.3.3 項で決定した最適アニール温度は、低温・高磁場応用に向けて重要である 60 K, 4 T での  $J_c$  が最高となるアニール温度と設定したものである。

### 7.6.2. Ag 添加REBCO バルクの超伝導特性の位置依存性

$c$ -growth 領域  $L_c = 1, 2, 3$  mm における磁化率の温度依存性を Fig. 7-31 に、77 K における  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 7-32 に示す。これらの試料は 7.3.3 項で決定した最適な酸素アニール温度によりアニールを行った。ただし、 $L_c = 3$  mm は 7.3.3 項や 7.6.1 項で述べたように、酸素アニールを追加して、最終的に最適温度でアニールした試料片である。磁化率の温度依存性については、(Gd,Gd)BCO および(Dy,Dy)BCO を除けば、大きな位置依存性は観られなかった。77 K における  $J_c$  の磁場依存性についても大きな変化は観られず、いずれの試料片も顕著な第 2 ピークを示した。

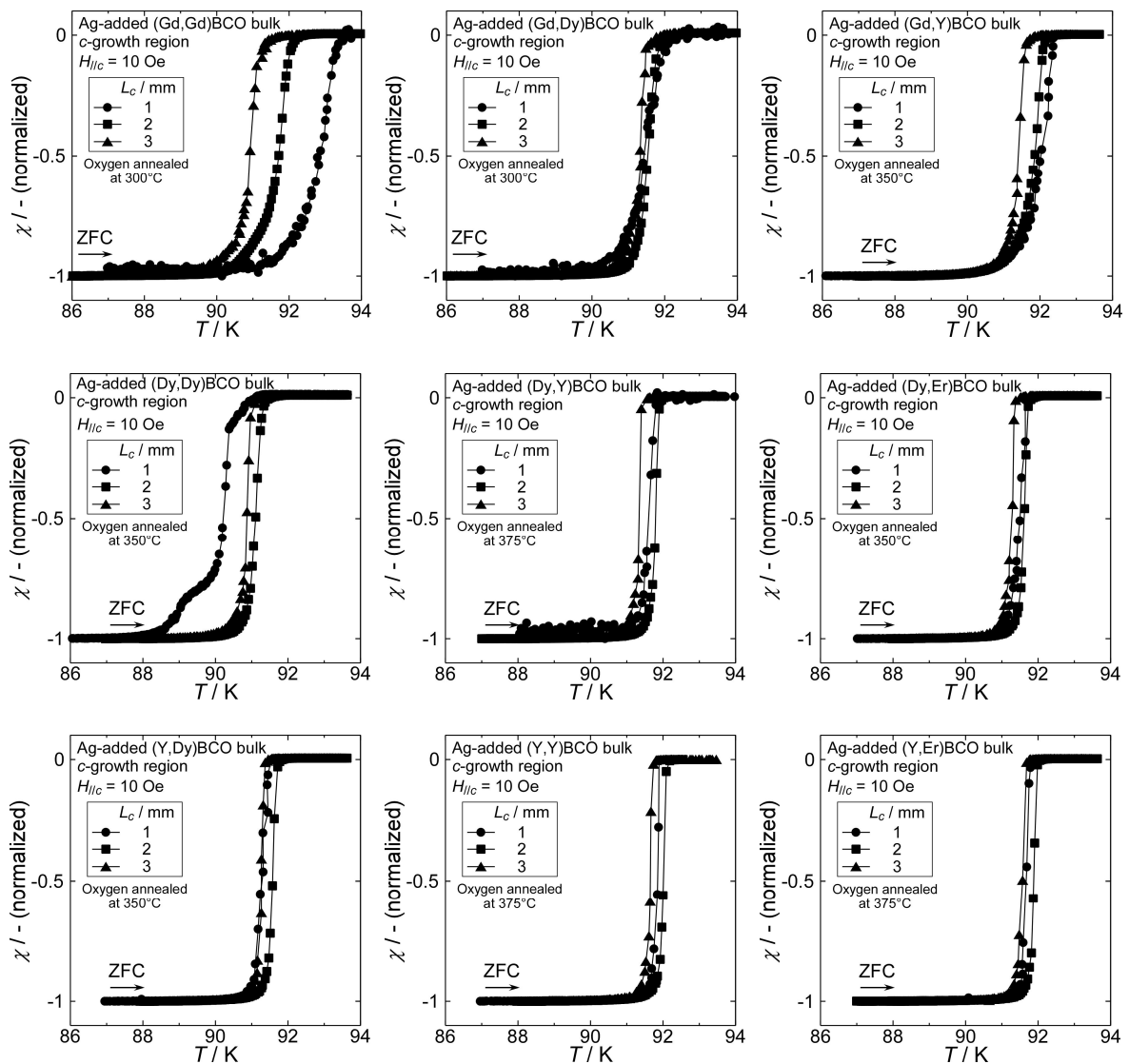


Fig. 7-31 Temperature dependences of magnetization for  $c$ -growth regions of (RE',RE'')BCO; RE' = Gd (top), Dy (middle) and Y (bottom).

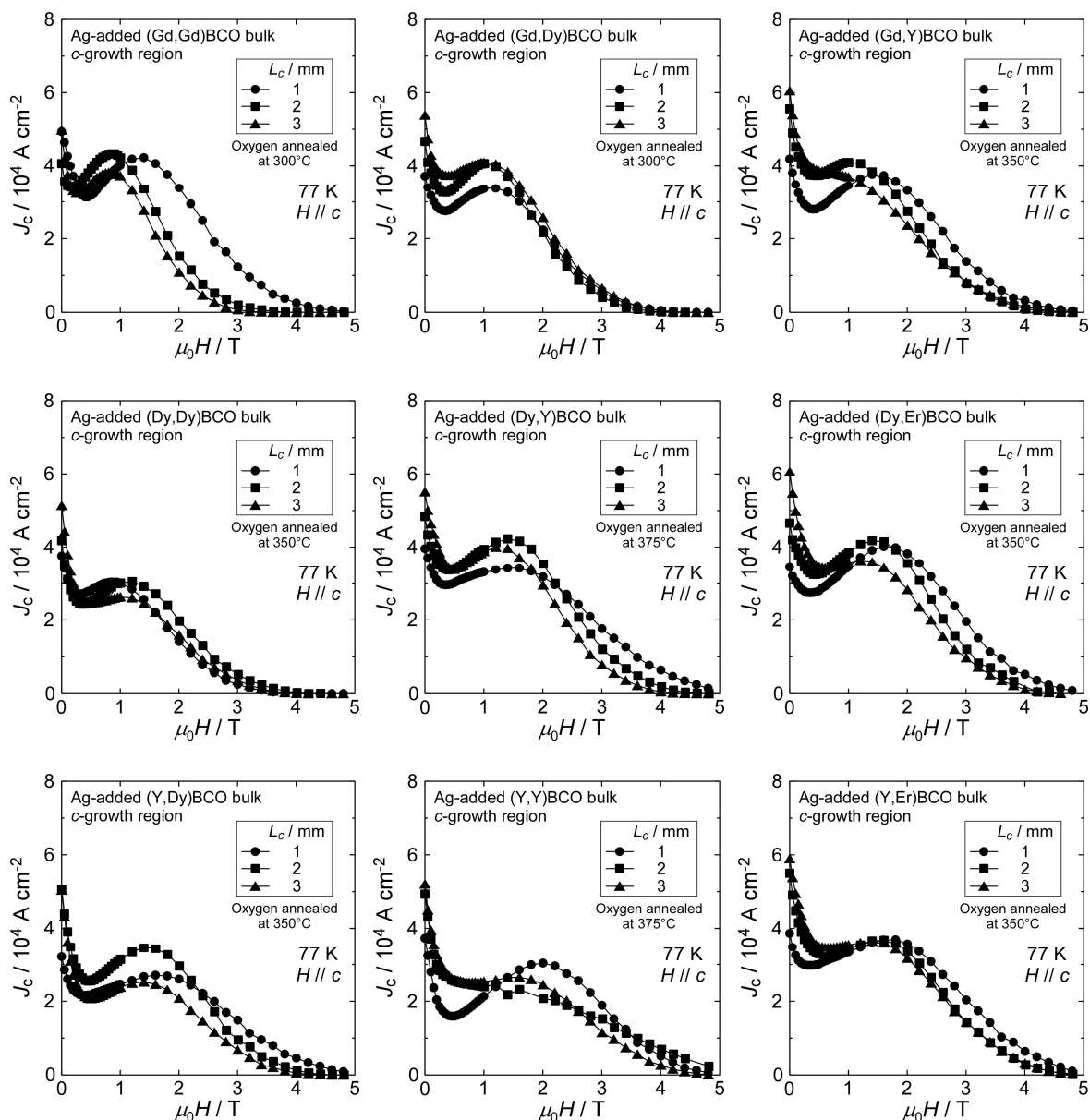


Fig. 7-32 Magnetic field dependences of  $J_c$  at 77 K for  $c$ -growth region of  $(RE',RE'')$ BCO;  $RE' = \text{Gd}$  (top),  $\text{Dy}$  (middle) and  $\text{Y}$  (bottom).

### 7.6.3. Ag 添加試料の軸長と直方晶性

7.3 節における Ag 添加 $(RE',RE'')$ BCO バルクの RE123 相の  $a, b, c$  軸長および直方晶性  $\gamma_0$  を Table 7-6 に示す。また、Ag 添加および Ag 無添加の $(RE',RE'')$ BCO バルクにおける、それらと RE の平均イオン半径の関係を Fig. 7-33 に示す。4.9.1 項と同様、RE の平均イオン半径は  $(7r(\text{RE}') + 6r(\text{RE}'')) / 13$  とした ( $r(\text{RE})$ : RE のイオン半径)。Ag 添加により、 $a, c$  軸長は伸長した一方で、 $b$  軸長は殆どの試料で短縮し、 $\gamma_0$  は全ての試料で増大した。これは、Ag 添加により  $c$  軸長のみ伸長とする当研究室の中島氏の研究結果<sup>244</sup> とは異なる。これまで YBCO 焼結体における研究においては、Ag 添加により  $c$  軸長のみ伸長<sup>248</sup>、 $a$  と  $c$  軸長のみ伸長<sup>249</sup>、 $b$  と  $c$  軸長のみ伸長<sup>250</sup> と、軸長

Table 7-6 Lattice constants and orthorhombicity  $\gamma_0$   
for Ag-added (RE',RE'')BCO sample pieces cut from  $L_a = 2$  mm.

Sample name	Starting materials		Lattice constants			Orthorhombicity
	RE123	RE211	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma_0$
(Gd,Gd)BCO		Gd211	3.846	3.901	11.719	$7.13 \pm 0.34$
(Gd,Dy)BCO	Gd123	Dy211	3.839	3.897	11.719	$7.40 \pm 0.51$
(Gd,Y)BCO		Y211	3.836	3.893	11.724	$7.34 \pm 0.50$
(Dy,Dy)BCO		Dy211	3.833	3.889	11.712	$7.28 \pm 0.56$
(Dy,Y)BCO	Dy123	Y211	3.826	3.888	11.711	$8.01 \pm 0.32$
(Dy,Er)BCO		Er211	3.825	3.888	11.701	$8.07 \pm 0.48$
(Y,Dy)BCO		Dy211	3.828	3.888	11.707	$7.76 \pm 0.47$
(Y,Y)BCO	Y123	Y211	3.822	3.887	11.706	$8.33 \pm 0.36$
(Y,Er)BCO		Er211	3.822	3.884	11.704	$8.01 \pm 0.34$

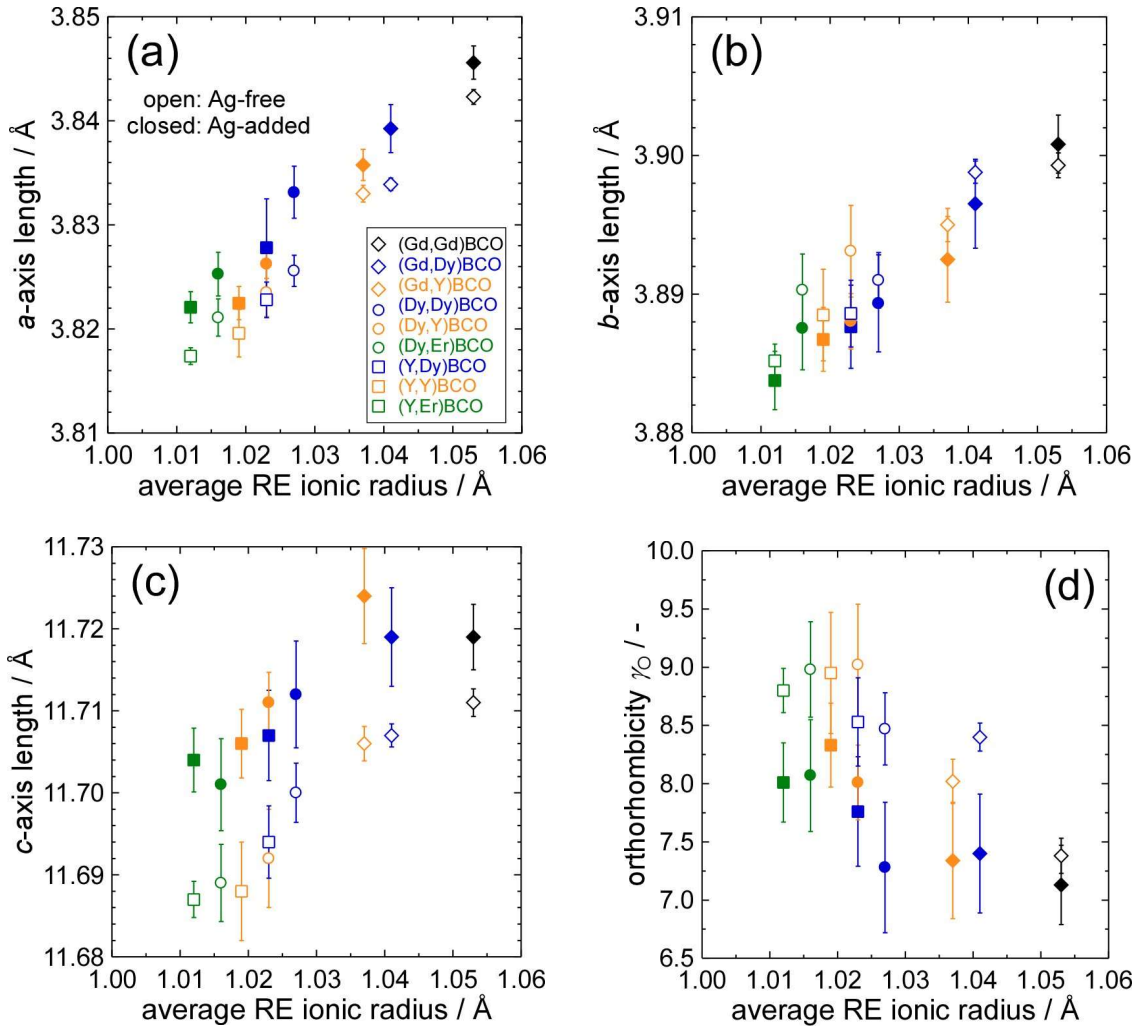


Fig. 7-33 Dependences of  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axis lengths (a)(b)(c) and orthorhombicity  $\gamma_0$  (d) on average RE radius ( $(7r(\text{RE}') + 6r(\text{RE}'')) / 13$ ) for (RE',RE'')BCO melt-textured bulks; Ag-free (open) and Ad-added (closed).



の変化は報告により異なっていた。 $a$ ,  $c$  軸長が伸長し  $b$  軸長が短縮するという本研究の結果はいずれにも合致しない。この軸長の変化は Ag が Cu サイトに置換したことにより生じたものなのか、もしくは、Ag 添加により RE/Ba 固容量に変化が生じたためかを評価する必要がある。

#### 7.6.4. その他の捕捉磁場分布評価の結果

ここでは本章の系統的な研究とは外れるその他の研究における捕捉磁場測定の結果を記す。

まず、Ag を添加せずに作製した (Y,Y)BCO および (Gd,Gd)BCO の捕捉磁場分布を評価する。これらの試料 ( $\sim 17 \text{ mm}\phi \times 7 \text{ mm}^t$ ) は、(Y,Y)BCO には TEP 製の微細粉末、(Gd,Gd)BCO には自作の粉末を初期の RE123 原料粉末として用いて、Fig. 7-34 と Table 7-7 の育成条件を用いて作製した。Pt の添加量は 0.5 wt% であった。なお、育成・研磨後の酸素アニール ( $P_{\text{O}_2} \sim 1 \text{ atm}$ ,  $\sim 400^\circ\text{C}$ , 100 h) および捕捉磁場測定は新日鐵住金によって行われた。

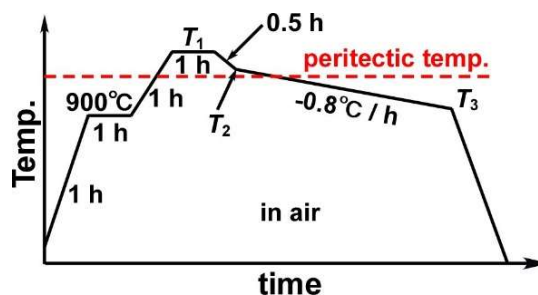


Fig. 7-34 Temperature profile for melt-growth of (Y,Y)BCO and (Gd,Gd)BCO bulks.

育成条件を用いて作製した。Pt の添加量は 0.5 wt% であった。なお、育成・研磨後の酸素アニール ( $P_{\text{O}_2} \sim 1 \text{ atm}$ ,  $\sim 400^\circ\text{C}$ , 100 h) および捕捉磁場測定は新日鐵住金によって行われた。

Table 7-7 Starting powders and temperature conditions for melt-growth of (Y,Y)BCO and (Gd,Gd)BCO.

Sample name	Starting materials		Temperatures for melt-growth		
	RE123	RE211	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
(Y,Y)BCO	Y123	Y211	1040	1007	975
(Gd,Gd)BCO	Gd123	Gd211	1065	1047	998

Fig. 7-35 に (Y,Y)BCO および (Gd,Gd)BCO の 77 K における上面と底面の捕捉磁場分布を示す。(Y,Y)BCO は上面が  $\sim 0.48 \text{ T}$ 、底面が  $\sim 0.38 \text{ T}$  の、(Gd,Gd)BCO は上面が  $\sim 0.44 \text{ T}$ 、底面が  $\sim 0.10 \text{ T}$  の  $B_{\text{T,max}}$  を示した。このことから (Y,Y)BCO は (Gd,Gd)BCO と比較して底面まで結晶成長が進んだか、底面での超伝導特性の劣化が抑制されたことが考えられる。ただし捕捉磁場分布の円形度は低く、結晶成長が不均一であったことが見受けられる。一方、(Gd,Gd)BCO は捕捉磁場分布の円形度は高く、動径方向の結晶成長が均一であったことが分かる。底面における捕捉磁場の著しい低さが過剰な RE/Ba 固溶による超伝導特性の劣化が原因であるとすると、7.4.3 項において RE/Ba 固容量が多いと考えられる (Dy,Y)BCO の底面における捕捉磁場が低かったことと対応する。

次に Ag を添加して作製した (Dy,Dy)BCO, (Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO の熔融凝固バルク ( $\sim 17 \text{ mm}\phi \times 7 \text{ mm}^t$ ) の捕捉磁場分布を評価する。これらの試料は Fig. 7-34 と Table 7-8 の温度条件から作製した。初期の RE123 と RE211 の原料粉末はいずれも自作した。Pt および  $\text{Ag}_2\text{O}$  の添加量はそれぞれ 0.5, 10 wt% であった。酸素アニールと 77 K における捕捉磁場分布の評価は Cambridge 大学 Bulk Superconductivity Group に滞在中

に装置をお借りして行った。酸素気流中でのアニールは 450°C で 2 日間保持後、425°C に降温し 8 日間保持して行い、試料は炉冷して冷却した。77 K における捕捉磁場は磁場中冷却法により行った。電磁石により 0.9 T で着磁し、冷却には液体窒素を用いた。バルク表面と Hall 素子との間隔はおよそ 1 mm であった。

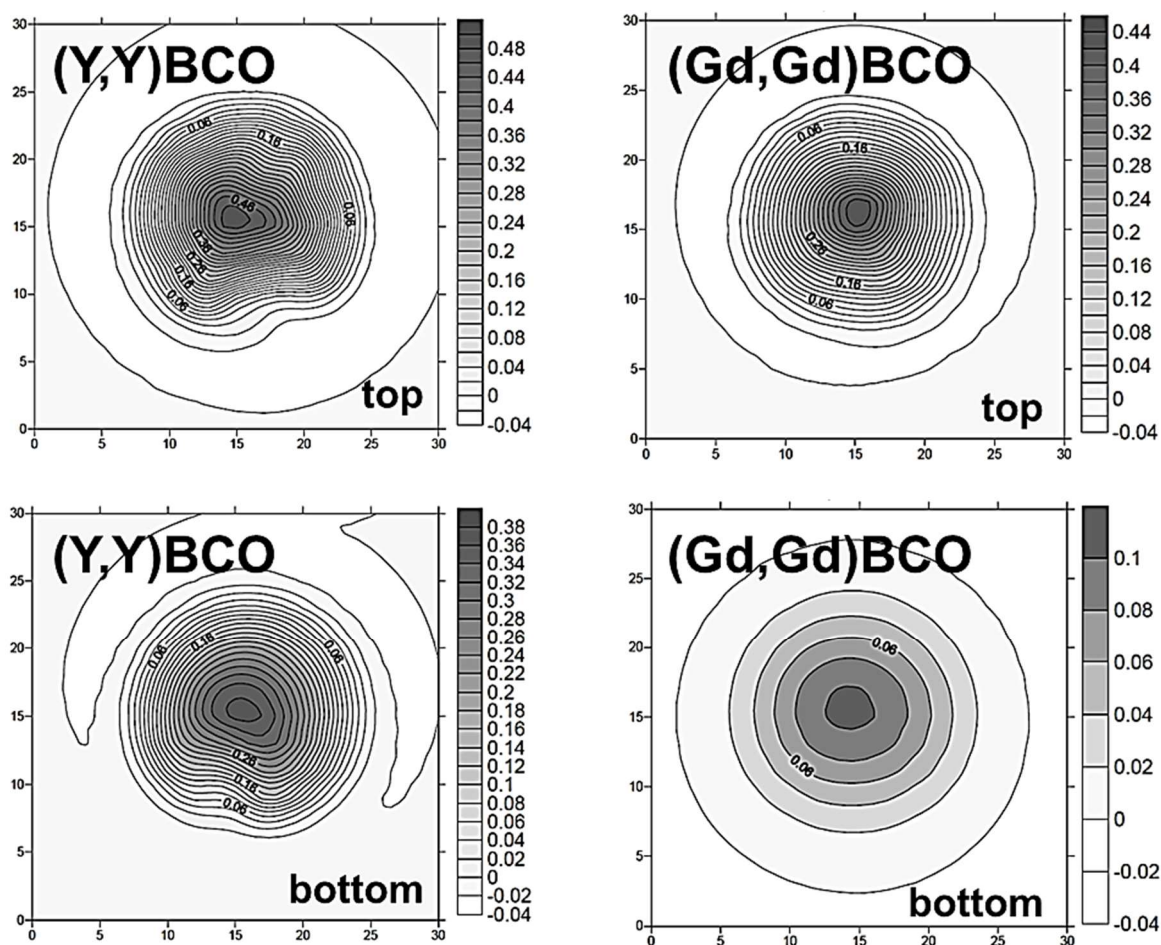


Fig. 7-35 Distributions of trapped field at 77 K for Ag-free (Y,Y)BCO and (Gd,Gd)BCO annealed at NSSMC; top-sides (top) and bottom-sides (bottom).

Table 7-8 Starting powders and temperature conditions for melt-growth of (Dy,Dy)BCO, (Dy,Y)BCO and (Y,Y)BCO.

Sample name	Starting materials		Temperatures for melt-growth		
	RE123	RE211	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
(Dy,Dy)BCO	Dy123	Dy211	1015	987	955
(Dy,Y)BCO		Y211	1013	985	953
(Y,Y)BCO	Y123		1005	977	945

Fig. 7-36, Fig. 7-37, Fig. 7-38 に各試料の上面・底面の 77 K における捕捉磁場分布を示す。捕捉磁場の最高値  $B_{T,max}$  は Table 7-9 に列記する。

いずれの試料でもコーン型の捕捉磁場分布が得られた。ここでも (Y,Y)BCO は他の試料と比較すると上面と底面の  $B_T$  の差が小さかった。底面まで結晶成長が進んだか、底面での超伝導特性の劣化が抑制されたことが考えられる。また RE 混合 REBCO バ

ルクである(Dy,Y)BCOがこの中では最も $B_T$ が低かった。RE混合により大型で良質なバルクを得ることが難しい可能性も考えられるため、今後その解決方を模索する必要がある。

Table 7-9  $B_{T,max}$  at 77 K of top and bottom sides for Ag-added samples.

Sample name	$B_{T,max} / T$	
	Top side	Bottom side
(Dy,Dy)BCO	0.34	0.25
(Dy,Y)BCO	0.22	0.15
(Y,Y)BCO	0.25	0.26

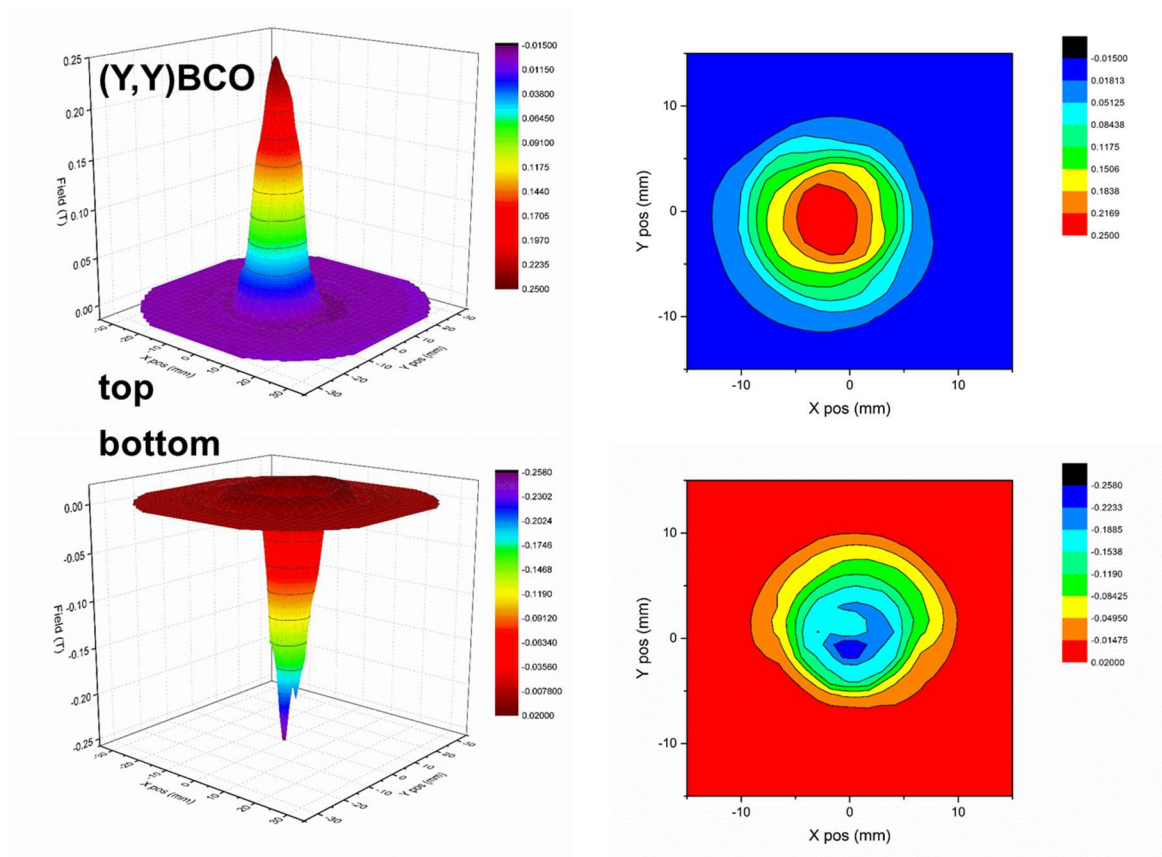


Fig. 7-36 Distributions of trapped field at 77 K for Ag-free (Y,Y)BCO; top-side (top) and bottom-side (bottom).

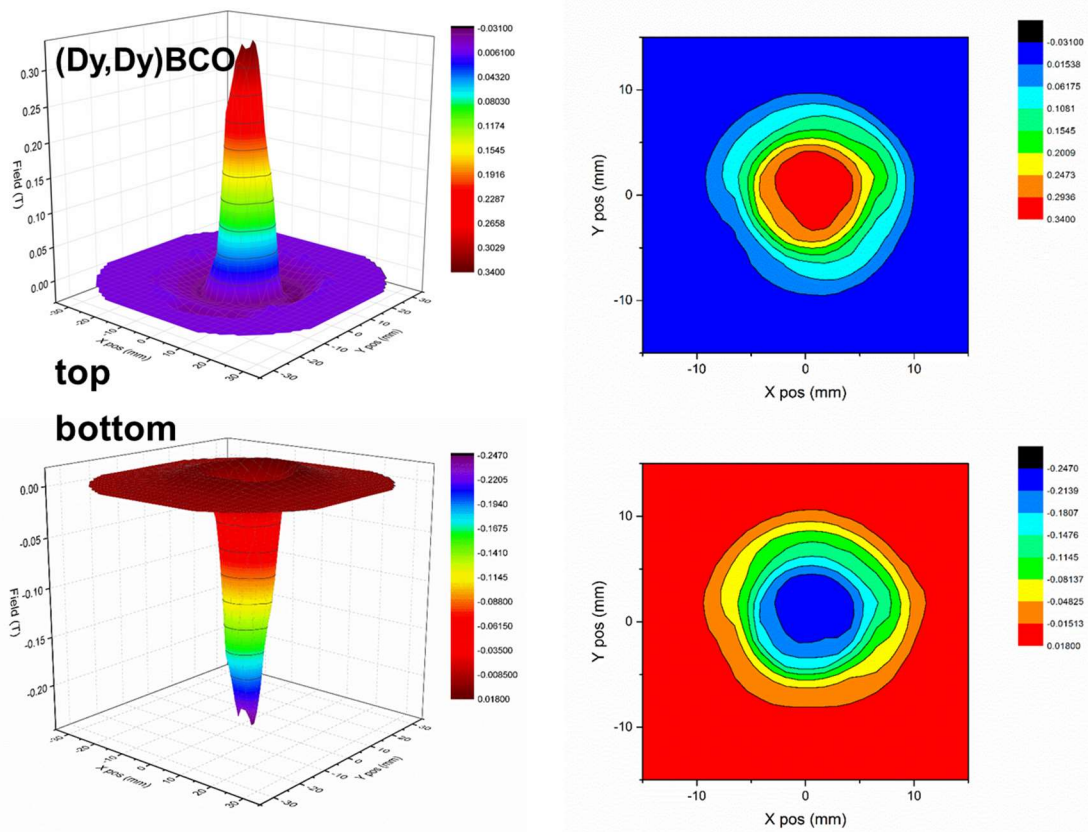


Fig. 7-37 Distributions of trapped field at 77 K for Ag-free (Dy,Dy)BCO; top-side (top) and bottom-side (bottom).

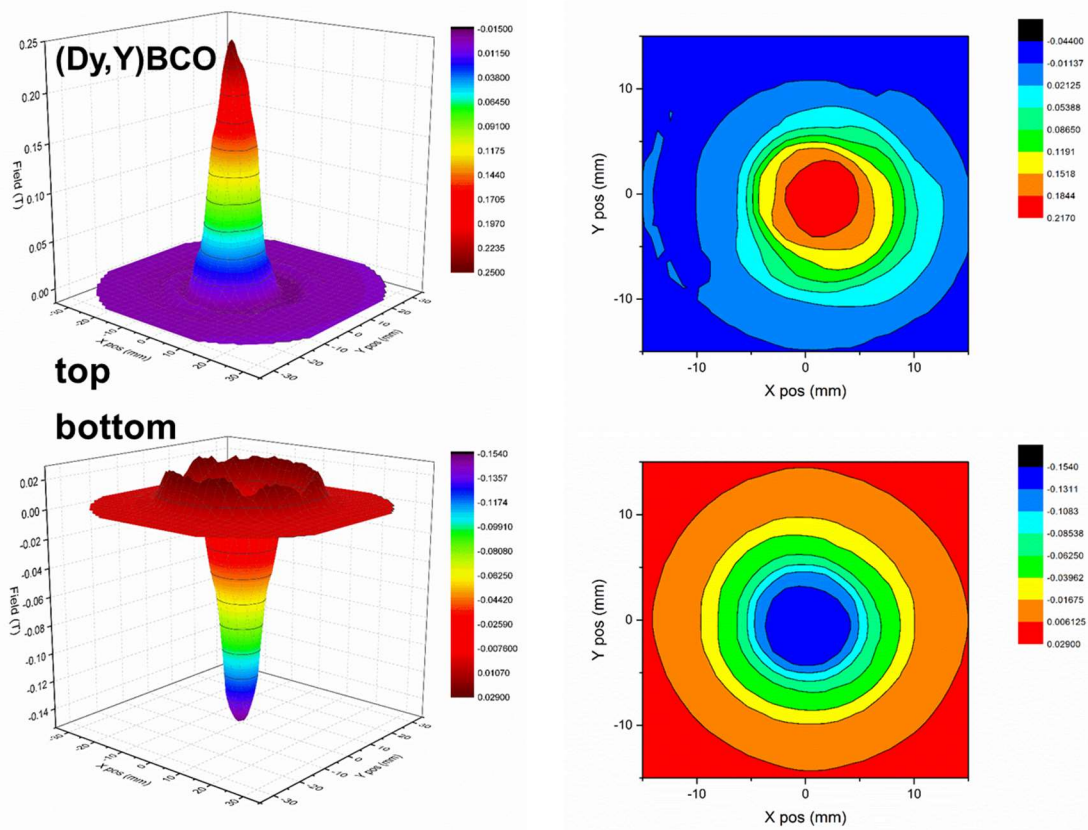


Fig. 7-38 Distributions of trapped field at 77 K for Ag-free (Dy,Y)BCO; top-side (top) and bottom-side (bottom).

## 第8章

## REBCO バルクのさらなる高特性化に向けた研究

「バッファペレットを用いた大型バルク育成」「組成勾配をもつバルクの作製」および「BaO<sub>2</sub>添加による  $J_c$  向上」を試みた。バッファペレットを使用した試料では  $a$  軸方向の結晶成長の失敗を引き起こすような良好でない種結晶を用いても、4 回対称の結晶成長が可能となることが示唆された。またバッファペレットを用いることで、磁場中で  $J_c$  特性の良い  $c$ -growth 領域の割合が大きい試料を育成できた。組成勾配をもつ試料では、(Y,Dy)BCO と (Dy,Y)BCO の領域をもつバルクの育成に成功した。BaO<sub>2</sub> 添加試料では、RE/Ba 固容量が大きい系で  $T_c$  と  $J_c$  の向上が見られた。

本章では、REBCO 溶融凝固バルクのさらなる高特性化に向けたその他の 2 つの研究 (大型バルク育成に向けた「バッファペレットの導入」、捕捉磁場向上に向けた「組成勾配をもつバルク育成」、高  $J_c$  化に向けた「BaO<sub>2</sub> 添加」) をまとめる。

## 8.1. バッファペレットを用いた REBCO バルクの育成

## 8.1.1. 背景

Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの育成時には、種結晶として用いる Nd123 単結晶への Ag の拡散が問題となる。Ag が拡散すると Nd123 の分解温度が下がるため、特に RE が軽希土類元素で育成温度が高い場合、育成過程で種結晶が分解し結晶成長が失敗する可能性が高まる。一つの解決策は Mg の微量添加などにより Nd123 単結晶の分解温度を高くすることである<sup>251</sup>。

他の策としては、バッファペレットを種結晶と前駆体ペレットの間に挟んだ上で結晶成長させる手法がある。近年、Shi らは 31 mm $\phi$  までの Ag 添加 SmBCO 溶融凝固バルクの育成を、バッファペレットを用いることで 100% の確率で成功させた<sup>252</sup>。バッファペレットを挟むことで Ag の拡散が抑制され、Nd123 単結晶の高い分解温度が維持され、バルク育成の成功率が上がったと考えられる。Fig. 8-1 の前駆体ペレットと結晶成長後のペレットの上面の写真からは、4 回対称の結晶育成に成功した試料はバッファペレットを用いて作製されたことが分かる。また、バッファペレットは前駆体ペレットから種結晶への Ag の拡散だけでなく、CeO<sub>2</sub> などの添加物の拡散や、種結晶から前駆体ペレットへの Nd や Mg の拡散の障壁にもなったと考えられる。この報告では、前駆体ペレットと同じ比の Sm123 と Sm211 の混合粉末で作製したバッファペレットが結晶成長に適していると結論付けた<sup>252</sup>。

同グループの Namburi らは YBCO 溶融凝固バルク (Ag 無添加) の育成をさまざまな高さのバッファペレットを用いて作製した結果、高さ と半径の比が  $\sim 1$  のバッファ

一ペレットが結晶成長に適することを明らかにした<sup>253</sup>。このグループではバッファペレットを用いた IG 法によるバルクの育成も研究している<sup>254,70</sup>。

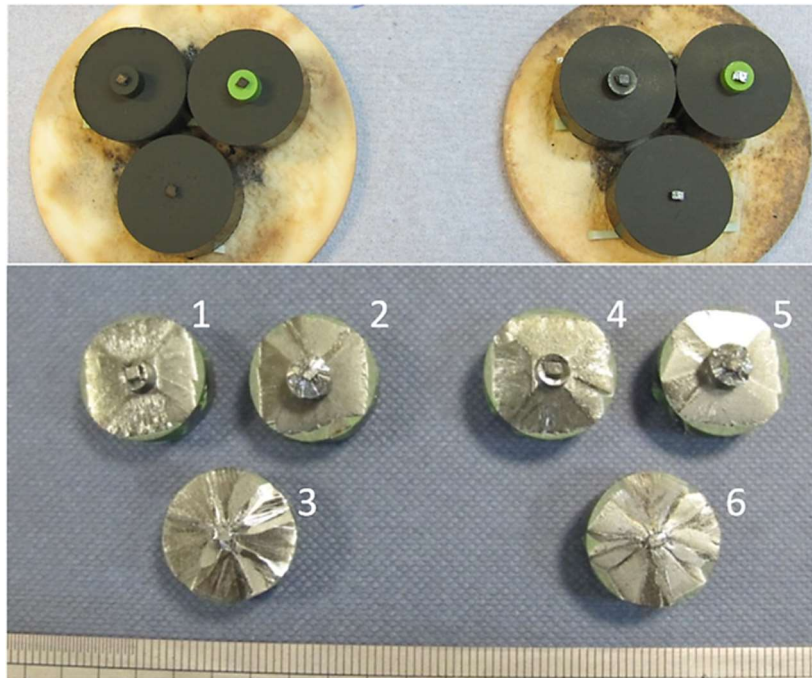


Fig. 8-1 Top views of precursor pellets (top) and melt-textured bulks (bottom) of SmBCO.<sup>252</sup>

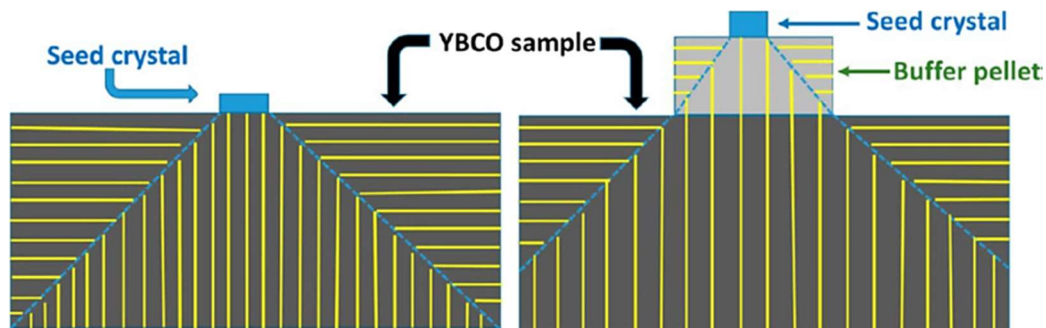


Fig. 8-2 Schematic illustration of the growth of Y123 phase for samples without and with a buffer pellet (left and right, respectively).<sup>253</sup>

### 8.1.2. 目的と方針

Namburi らの報告<sup>253</sup> で用いられた結晶成長の模式図(Fig. 8-2)を見ると、バッファペレットを用いて作製した試料では *c*-growth 領域の割合が増すことが予想できる。1.4.2 項で述べたとおり、*c*-growth 領域は磁場中での  $J_c$  特性が優れるため、バッファペレットを用いることで高捕捉磁場を有する REBCO 溶融凝固バルクの実現が期待できる。本研究ではバッファペレットの使用が超伝導特性に与える影響を評価するため、これまでの研究で作製した試料より大型である $\sim 30\text{ mm}\phi$ の YBCO 溶融凝固バルク (Ag 無添加)を、バッファペレットを用いて育成した。

## 8.1.3. 実験方法

実験は Fig. 8-3 のフローチャートに従って行った。34 mm $\phi$ の前駆体は結晶成長後~29.3 mm $\phi$ に収縮した。使用した混合粉末の質量は、前駆体ペレットが 40.0 g、バッファペレットが 1.0 g であった。

$a$ -growth 領域の種結晶からの動径方向の距離を  $L_a$ 、 $c$ -growth 領域のバルク表面から垂直方向の距離を  $L_c$  とおく。磁化測定用の試料片は Fig. 8-3 に示すように、バルク表面  $L_a = 2, 6, 10$  mm の位置と、種結晶直下  $L_c = -2, 0, 2, 4$  mm の位置から切り出した。 $L_c \leq 0$  の領域はバッファペレット中であることを注意する。

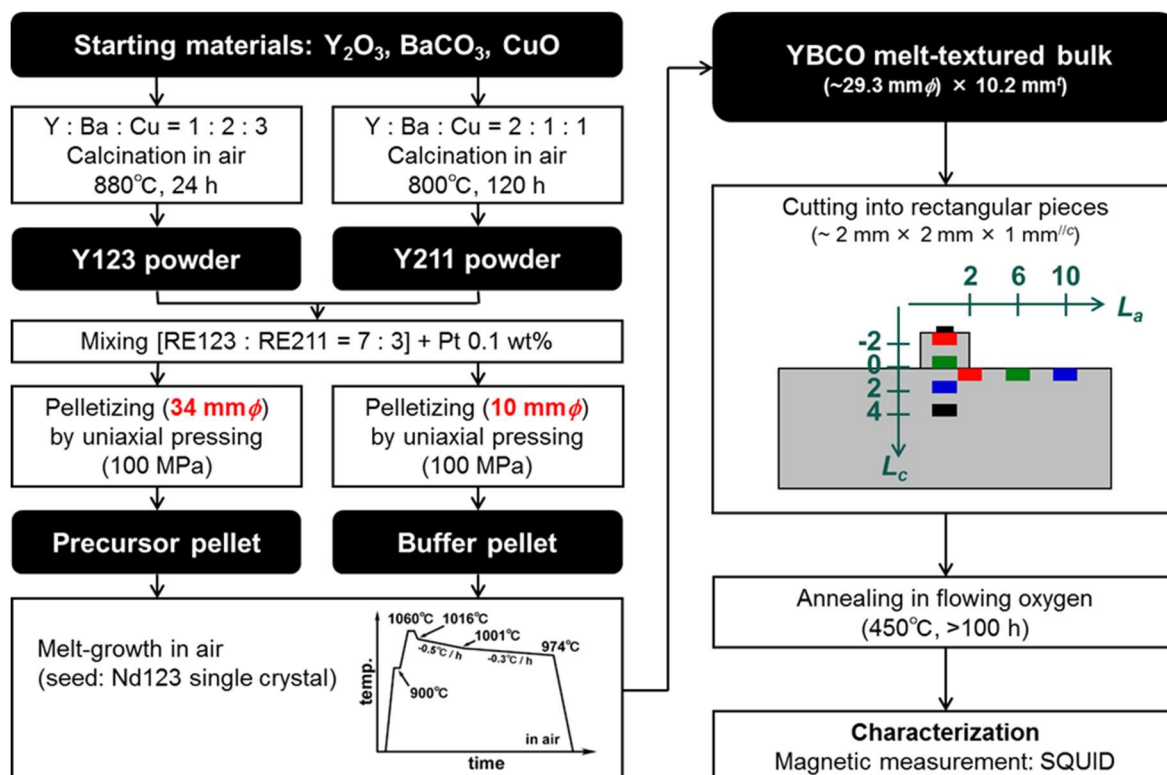


Fig. 8-3 Experimental procedure in this section.

## 8.1.4. バッファペレットの有無による結晶成長の違い

Fig. 8-4 は、従来の手法で作製した試料とバッファペレットを用いて作製した試料の上面の写真である。ファセットラインを赤の破線で示す。バッファペレットを用いなかった試料では結晶成長は端まで進行した一方で、ファセットラインが 10 本近く存在しており、4 回対称の成長は見られなかった。一方、バッファペレットを用いた試料では、1箇所を除いて端までの結晶成長に成功した。試料数は少ないが、バッファペレットの使用が良好な結晶育成に繋がることが見受けられる結果となった。

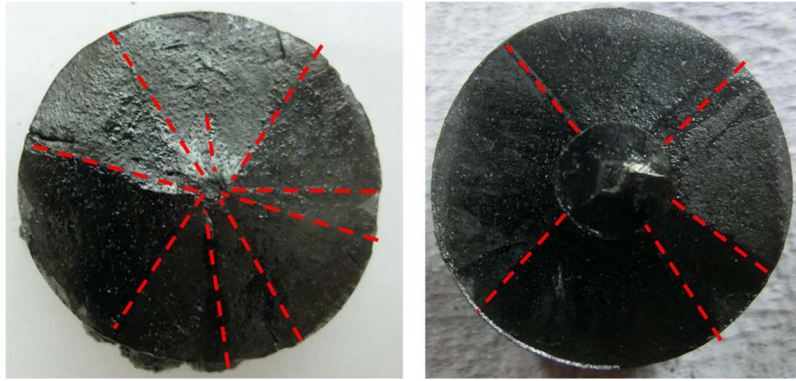


Fig. 8-4 Top views of YBCO melt-textured bulks without a buffer pellet (left) and with a buffer pellet (right).

種結晶の質が悪いとバルクの結晶成長は進行しなかったり乱れたりする。例えば種結晶の端の一部分だけ結晶が配向していないと、バルクの  $a$  軸方向の結晶成長が乱れる可能性がある。そのように部分的に問題のある種結晶を用いても二軸配向体を得るためには、バッファペレットのサイズが重要になると考えられる。Fig. 8-5 は、アスペクト比の異なるバッファペレットを用いた 2 種類の結晶成長の模式図である。高さが低いバッファペレットを用いた(a)の場合、種結晶からの  $a$  軸方向のエピタキシャル成長が良好でないと、それが前駆体ペレットの結晶成長にも影響する。一方、高さのあるバッファペレットを用いた(b)の場合は、種結晶からの  $a$  軸方向の成長に問題があっても、バッファペレットの底面が全て  $c$ -growth 領域となるため、前駆体ペレットの結晶成長には影響しないと考えられる。そのため、バッファペレットは(b)を満たす高さであることが望ましいと予想できる。本研究でバッファペレットを用いて作製した YBCO バルクで  $a$  軸方向の結晶成長が 1 箇所良好でなかった原因は、バッファペレットの高さが不足していたためであると考えられる。

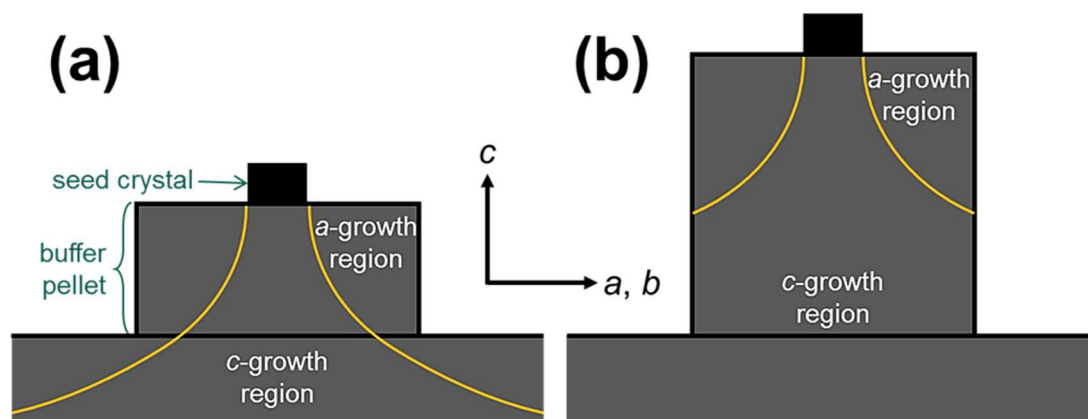


Fig. 8-5 Schematic illustration of  $a$ -growth and  $c$ -growth regions for YBCO melt-textured bulks synthesized by using a buffer pellet with different aspect ratio.

#### 8.1.5. バッファペレットを用いて作製した YBCO バルクの超伝導特性

Fig. 8-6 に種結晶直下の領域から、Fig. 8-7 にバルク表面の領域から、それぞれ切り出した試料片の磁化率の温度依存性と 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。



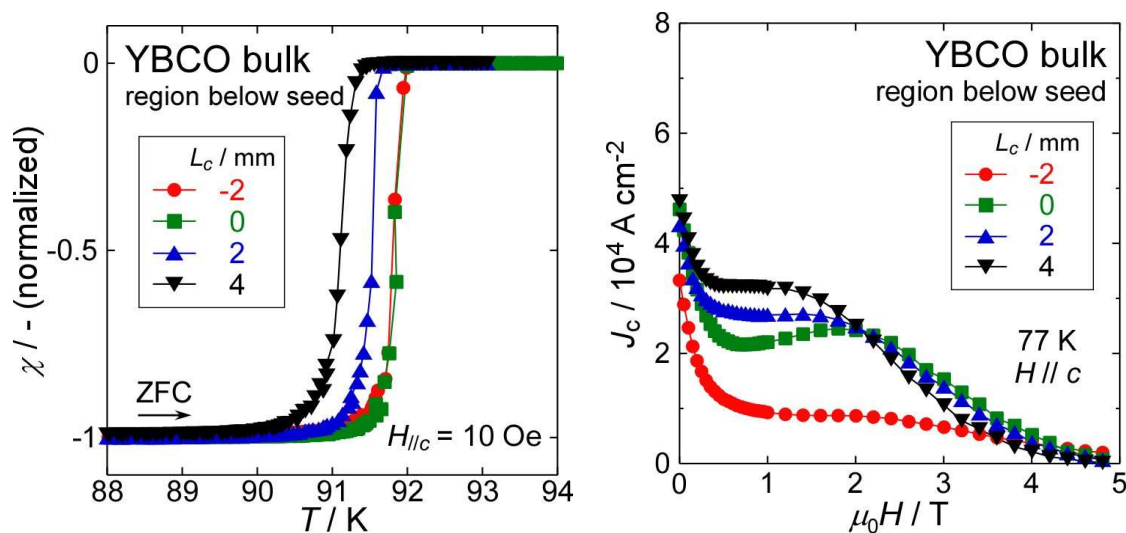


Fig. 8-6 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = -2, 0, 2$  and 4 mm of YBCO melt-textured bulk with a buffer pellet.

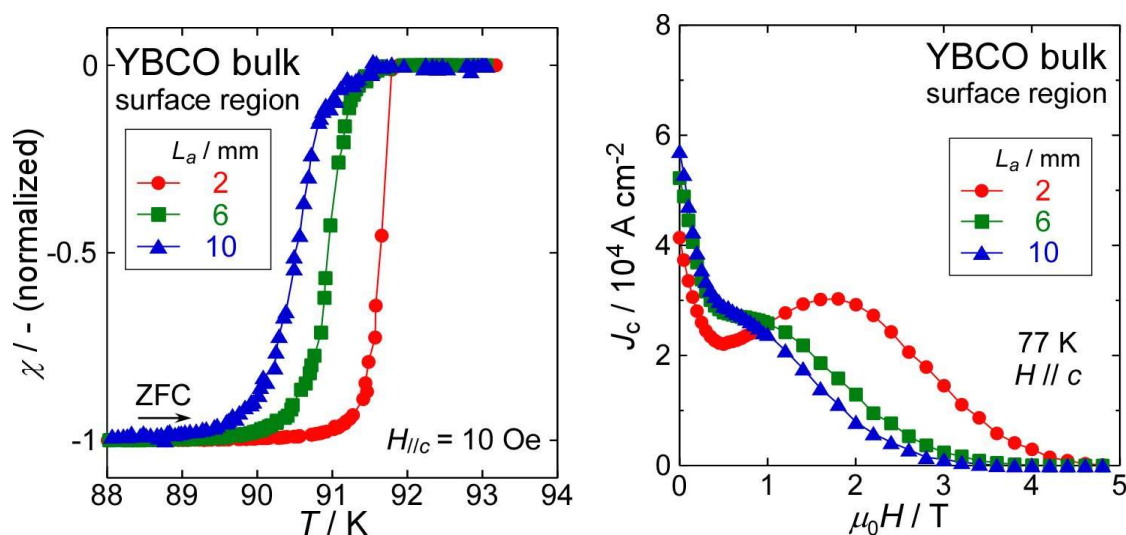


Fig. 8-7 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_a = 2, 6$  and 10 mm of YBCO melt-textured bulk with a buffer pellet.

いずれの領域でも  $T_c$  は種結晶から離れるにつれ低下した。

種結晶直下の領域では  $L_c = -2$  mm の位置の試料片が低い  $J_c$  を示した。これは種結晶からの Nd 拡散によるものであると考えられる。バルク本体の  $L_c = 2, 4$  mm の位置ではこのような  $J_c$  低下は見られず、顕著な第 2 ピークが現れた。この領域での超伝導特性低下の抑制は Shi らの研究でも報告されている<sup>252</sup>。

表面の領域では、*c*-growth 領域特有の  $J_c$  の第 2 ピークが  $L_a = 2$  mm の位置でも現れた。これはバッファペレットを用いたことでバルク本体の *c*-growth 領域が拡大したことの傍証である。

以上よりバッファペレットの使用は、結晶育成の成功率向上や種結晶からのコンタミネーション抑制だけでなく、磁場中で優れた  $J_c$  特性を示す *c*-growth 領域の拡大にも寄与することが示唆された。

## 8.2. 組成勾配をもつ REBCO バルクの育成

### 8.2.1. 背景

組成や不純物濃度に勾配を付けた前駆体ペレットから REBCO バルクを育成することで種々の特性の向上を達成した研究例がある。

REBCO バルクの最終組織における RE211 粒子は種結晶からの距離が大きくなるほど数密度が増加する<sup>255</sup>。また、結晶成長速度は Y211 の量が多いほど速いことが知られている<sup>256</sup>。そこで結晶成長による Y211 粒子の堆積や結晶成長速度の変化を抑制するため、Zhai らは初期の Y211 粉末の割合が中心部に近づくほど高くなるように垂直方向および動径方向に勾配をつけた前駆体から YBCO バルク (~25 mm $\phi$  × ~14.5 mm<sup>3</sup>) を作製した(Fig. 8-8)<sup>204</sup>。この手法は Y211 粒子が均一な分散した YBCO バルクを育成するのに有効な手法であり、超伝導特性を向上させるポテンシャルを有することが明らかとなった<sup>257</sup>。また Zhai らは、Y211 粒子微細化のために添加する CeO<sub>2</sub> の濃度に勾配をつけた前駆体ペレットから作製した YBCO バルクの評価も行った(Fig. 8-9)<sup>258</sup>。



Fig. 8-8 Top view of YBCO bulk prepared from precursor pellet with graded change of Y-211 concentration.<sup>204</sup>

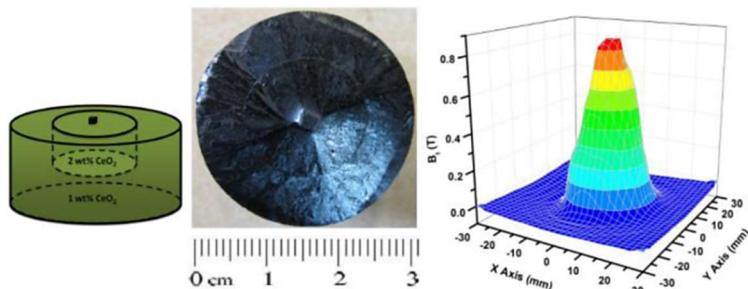


Fig. 8-9 Schematic illustration of graded-CeO<sub>2</sub> YBCO sample processed from precursor powders containing 2 and 1 wt% CeO<sub>2</sub> (left), top view of YBCO bulk (~31 mm $\phi$ ) (center) and trapped field distribution at 77 K (right).<sup>258</sup>



Fig. 8-10 Schematic illustration of RE compositional gradient method (a), top view of Gd-based QMG (150 mm $\phi$ ) of GdBCO with a compositional gradient of Dy (b) and distribution of trapped field at 87 K (in liquid Ar) (c).<sup>109</sup>

新日鐵住金の Morita らは大型バルクの育成のために RE 元素組成勾配法を開発した<sup>104,109,259</sup>。この方法では Fig. 8-10 (a)に示すように、RE 組成に同心円状の勾配をつけた前駆体ペレットから結晶成長させる。外周部ほど包晶温度が低くなるように組成を付

けることで外周部での核生成を抑制でき、大型バルクの結晶育成が可能となる。Fig. 8-10 (b)は(a)の前駆体から育成した  $150\text{ mm}\phi$ の(Gd,Dy)BCO バルクである。その  $87\text{ K}$ における捕捉磁場分布を Fig. 8-10 (c)に示す。Murakami らは同バルクの機械的強度を曲げ試験により評価した<sup>260</sup>。前駆体ペレットにおいて RE 組成の変化する境界部を含む試料と含まない試料において機械的強度に差はないことが明らかとなった。

### 8.2.2. 目的と方針

バルクを着磁した際、中心部に近づくにつれ強い磁場がかかった状態になる。そのため、バルクの外周部は低磁場において、中心部は高磁場において優れた特性を示す組成を有することが、捕捉磁場向上に有効であると考えられる。

このことを踏まえ本研究では、Fig. 8-11 に示すように中心部が(Y,Dy)BCO、外周部が(Dy,Y)BCO となるような前駆体からバルクを育成することを試みた。異なる RE 混合を組み合わせたバルクの育成はこれまでで初めてである。

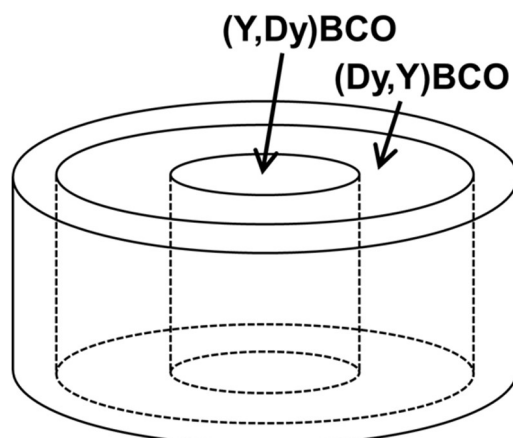


Fig. 8-11 Schematic illustration of precursor pellet with two type of mixtures;  $\text{Y}_{123} + \text{Dy}_{211}$  and  $\text{Dy}_{123} + \text{Y}_{211}$ .

### 8.2.3. 実験方法

実験は Cambridge 大学 Bulk Superconductivity Group にて行った。使用した粉末は  $\text{Y}_{123}$  ( $2 - 3\ \mu\text{m}$ )および  $\text{Y}_{211}$  ( $1 - 2\ \mu\text{m}$ )は豊島製作所製、 $\text{Dy}_{123}$  および  $\text{Dy}_{211}$  は  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  からそれぞれ  $925^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  の焼成により固相反応法で合成した。最終組織における RE<sub>211</sub> 粒子の微細化のために  $\text{CeO}_2$  (ALDRICH 製、 $< 5\ \mu\text{m}$ 、純度 99.9%)を 0.5 wt%添加した。粉末の混合には自動混合機を用いた。物質質量比で  $\text{Y}_{123} : \text{Dy}_{211} = 7 : 3$  および  $\text{Dy}_{123} : \text{Y}_{211} = 7 : 3$  の混合粉末を Fig. 8-12 の模式図に従って  $32\text{ mm}\phi$ にペレット成型をした。まず  $32\text{ mm}\phi$ のダイスの中央に  $16\text{ mm}\phi$ の SUS 管を挿し込み、SUS 管内の①に  $\text{Y}_{123}$  と  $\text{Dy}_{211}$  の混合粉末を入れた。次に②に  $\text{Dy}_{123}$  と  $\text{Y}_{211}$  の混合粉末を導入し、SUS 管を抜き、 $100\text{ MPa}$ で一軸プレスにより成型した。 $\text{Nd}_{123}$ 単結晶を種結晶とした熔融成長は Fig. 8-13 の温度条件に従って行った。

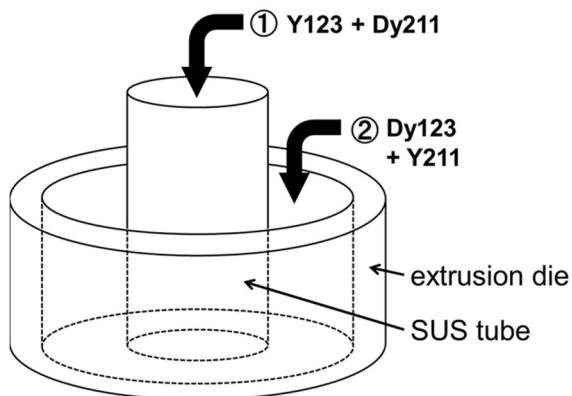


Fig. 8-12 Schematic illustration of procedure for preparation of precursor pellet.

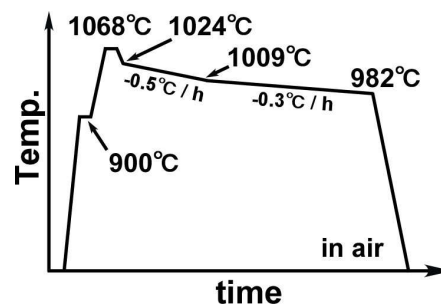


Fig. 8-13 Temperature profile for melt-growth of graded (Y,Dy)BCO melt-textured bulks.

#### 8.2.4. RE 組成勾配をもった~25 mmφのバルクの育成

Fig. 8-14 は作製した試料の写真である。組成の異なる境界があるにもかかわらずシングルドメインのバルク(~25 mmφ)の育成に成功した。今回用いた温度条件は Y123 と Dy211 の原料粉末から作製した(Y,Dy)BCO をシングルドメイン化させるためのものと同じであった。



Fig. 8-14 Photo images of graded (Y,Dy)BCO melt-textured bulk.

異なる RE 混合を組み合わせてもバルクが育成できることが明らかになった。今後は第 4 章や第 7 章での結果を踏まえた上で、磁場ごとに特性の優れる RE の組合せを把握し、前駆体ペレットを設計することが望まれる。また、今回は 2 種類の混合粉末を使用した、さらに層を増やした前駆体ペレットからの育成も興味深い。

### 8.3. BaO<sub>2</sub> 添加 REBCO バルクの作製と評価

#### 8.3.1. 背景

第 4 章でも述べたように、REBCO 材料の RE/Ba 固容量は仕込み組成での RE/Ba 比からも制御ができる。そのため、RE/Ba 固溶抑制の一つの手法に BaO<sub>2</sub> 添加が考えられる。

Hu らは、BaO<sub>2</sub> を添加し還元雰囲気下で育成した (Sm, Eu, Gd) BCO 溶融凝固バルクの超伝導特性を評価した<sup>261</sup>。Fig. 8-15 に示したように、このバルクの 77 K における  $J_c$  や捕捉磁場の向上に最適な添加量は初期の RE123 原料粉末に対して 0.1–0.18 mol% であることを明らかにした。

Hari Babu らは BaO<sub>2</sub> 添加により大気中でも SmBCO 溶融凝固バルクの育成に成功した<sup>251</sup>。Fig. 8-16 に BaO<sub>2</sub> 添加量を変えて作製した SmBCO バルクの 77 K における捕捉磁場を示す。BaO<sub>2</sub> 添加量の増加に伴い捕捉磁場が向上し、従来の YBCO バルクよりも高い値を示した。同グループは同様に GdBCO や NdBCO の溶融凝固バルクも作製した<sup>262</sup>。捕捉磁場特性の改善が見られる最小の BaO<sub>2</sub> 添加量は、GdBCO, SmBCO, NdBCO それぞれで、TSMG 法の場合 1, 2, 4 wt%、IG 法の場合 2, 4, 8 wt% であることを明らかにした<sup>262</sup>。

Shi らは BaO<sub>2</sub> 添加により SmBCO 溶融凝固バルクの  $T_c$  が向上し超伝導転移の幅が縮小すること、BaO<sub>2</sub> 添加による固溶抑制には限界の添加量があることを指摘した<sup>263</sup>。

Li らは BaO<sub>2</sub> を添加した GdBCO 溶融凝固バルクは無添加の試料よりも  $J_c$  の第 2 ピークが大きくなったことを報告した<sup>264</sup>。

一方、YBCO や軽希土類元素を用いた REBCO の溶融凝固バルクに対する BaO<sub>2</sub> 添加効果はほとんど研究されていない。

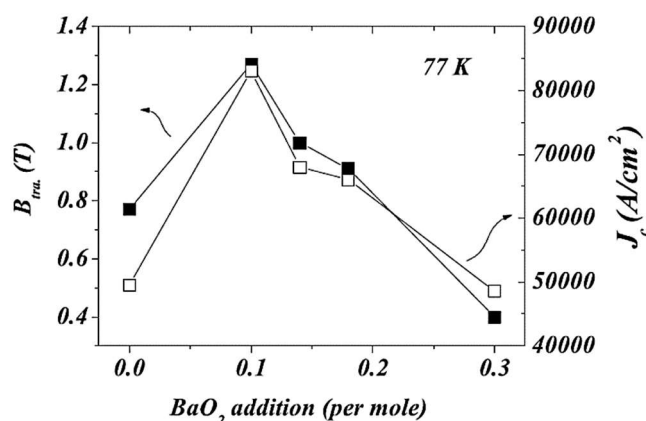


Fig. 8-15 Maximum trapped field and  $J_c$  (77 K, 0 T) as a function of BaO<sub>2</sub> addition for (Sm<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> melt-textured bulks.<sup>261</sup>

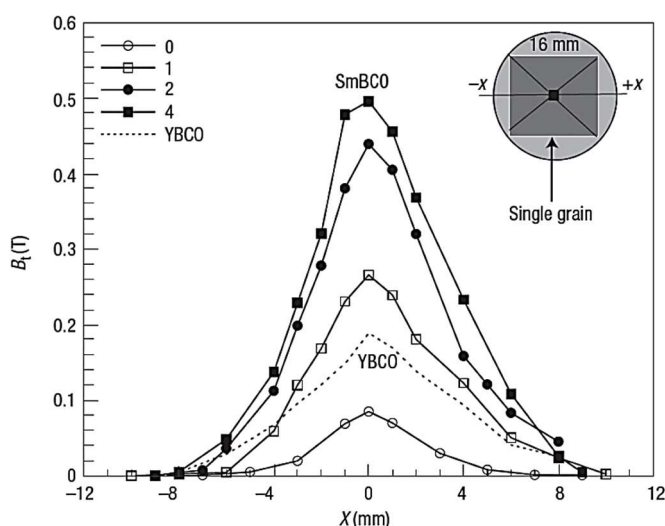


Fig. 8-16 Trapped field  $B_t$  at 77 K for SmBCO bulks processed in air with 0, 1, 2 and 4 wt% BaO<sub>2</sub> addition.<sup>251</sup>

### 8.3.2. 目的と方針

第7章で作製した Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクのさらなる高  $J_c$  化を目的に、BaO<sub>2</sub> をドーピングした Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの作製を試みた。また、RE123 超伝導母相によって BaO<sub>2</sub> 添加効果がいかに変化するかを評価するため、超伝導特性の変化を RE123 相の直方晶性  $\gamma_0$  を指標して評価した。

### 8.3.3. 実験方法

実験は Fig. 8-17 のフローチャートに従って行った。結晶育成条件を Fig. 8-18 に、切り出し位置の模式図を Fig. 8-19 に示す。Table 8-1 には出発原料、BaO<sub>2</sub> 添加量、結晶成長の温度や徐冷速度をまとめた。育成条件は第7章で作製した BaO<sub>2</sub> 無添加試料のためのものと同じである。本節でも、RE'123 と RE''211 の原料粉末から作製した REBCO 溶融凝固バルクを(RE',RE'')BCO と表記する。(Gd,Dy)BCO および(Dy,Y)BCO は 1, 2 wt%、(Gd,Gd)BCO, (Dy,Dy)BCO, (Y,Y)BCO は 2 wt% の BaO<sub>2</sub> を添加した試料を作製した。酸素アニールの温度も第7章で最適化した値を用いた(7.3.3 項参照)。

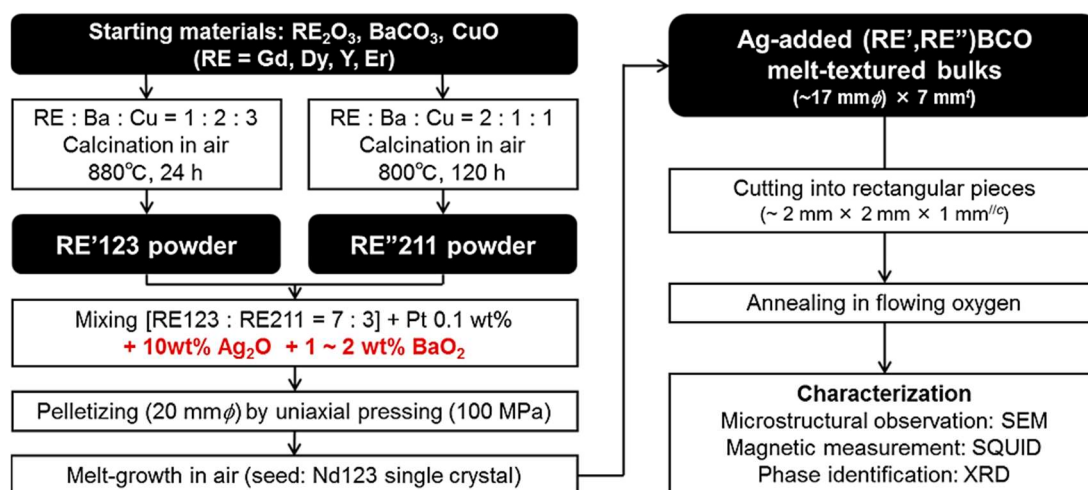


Fig. 8-17 Experimental procedure in this section.

Table 8-1 Starting powders and temperature conditions for melt-growth of Ag-added (RE',RE'')BCO bulks with BaO<sub>2</sub> addition.

Sample name	BaO <sub>2</sub> / wt%	Starting materials		Temperatures for melt-growth				Cooling rates	
		RE123	RE211	$T_1$ / °C	$T_2$ / °C	$T_3$ / °C	$T_4$ / °C	$r_1$ / °C h <sup>-1</sup>	$r_2$ / °C h <sup>-1</sup>
(Gd,Gd,)BCO	2		Gd211	1055	1015	983	971		
(Gd,Dy)BCO	1	Gd123	Dy211	1050	1010	978	966	0.4	0.3
	2								
(Dy,Dy)BCO	2		Dy211	1030	990	958	946		
(Dy,Y)BCO	1	Dy123	Y211	1028	988	956	944	0.4	0.3
	2								
(Y,Y)BCO	2	Y123	Y211	1025	985	955	943	0.3	0.2

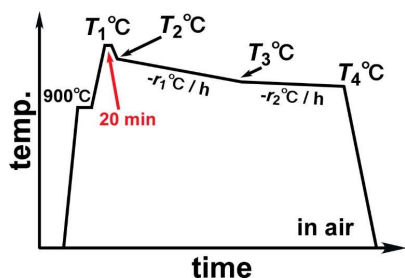


Fig. 8-18 Temperature profile for melt-growth of (RE',RE'')BCO melt-textured bulks.

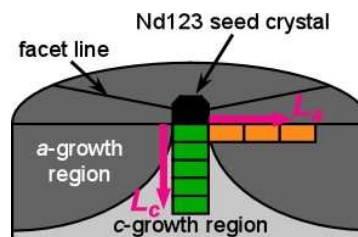


Fig. 8-19 Schematic illustration of bulks showing the positions of specimens for characterization.

#### 8.3.4. バルク表面の形状の変化

全ての試料でシングルドメインからなるバルクの育成に成功した。Fig. 8-20 に BaO<sub>2</sub> を 2 wt% 添加した Ag 添加(Gd,Gd)BCO 熔融凝固バルクの上面の写真を代表として示す。4 回対称の結晶成長が確認できる。表面の様子は BaO<sub>2</sub> の有無により変化した。BaO<sub>2</sub> を添加しなかった試料(Fig. 7-8)の表面は光沢がある一方で、本研究で作製した BaO<sub>2</sub> 添加試料の表面は光沢に乏しかった。Fig. 8-21 に BaO<sub>2</sub> 無添加/添加(Gd,Gd)BCO 熔融凝固バルク表面の二次電子像を示す。BaO<sub>2</sub> 無添加試料の表面は平滑であったが、BaO<sub>2</sub> 添加試料の表面は何かしらの化合物が生成したのか凹凸のあるものであった。



Fig. 8-20 Top view of Ag-added (Gd,Gd)BCO melt-textured bulk with 2 wt% BaO<sub>2</sub>.

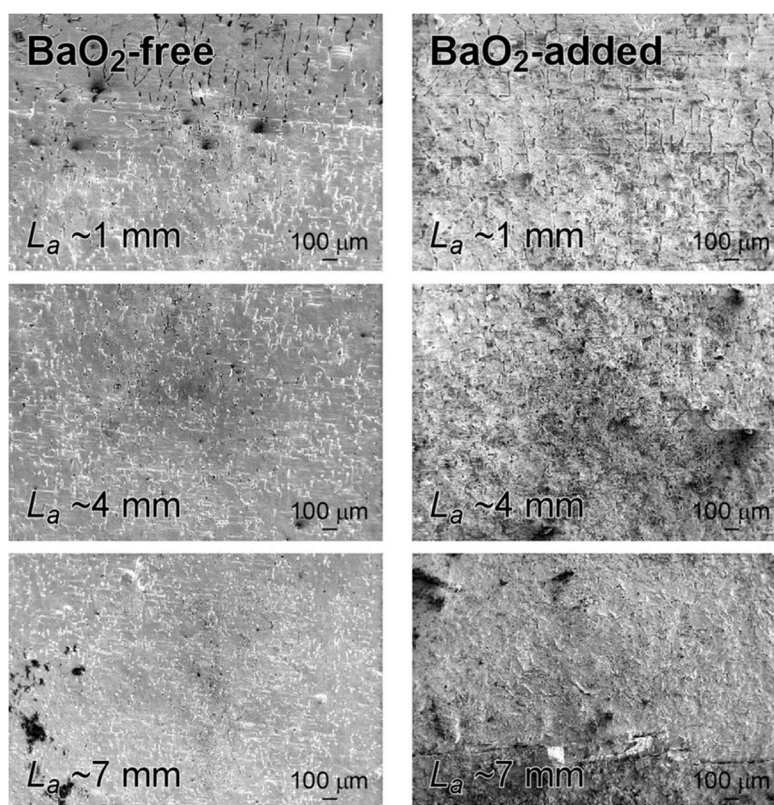


Fig. 8-21 Secondary images for surfaces of Ag-added (Gd,Gd)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (left) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (right) samples.

### 8.3.5. RE/Ba 固容量が多い試料における BaO<sub>2</sub> 添加による J<sub>c</sub> 向上

まず RE/Ba 固容量が多いと想定される REBCO 溶融凝固バルクについて、BaO<sub>2</sub> 添加による *c*-growth 領域の超伝導特性の変化を評価する。Fig. 8-22, Fig. 8-23, Fig. 8-24 に(Gd,Gd)BCO, (Gd,Dy)BCO, (Dy,Dy)BCO それぞれの、*L<sub>c</sub>* = 2 mm の位置から切り出した試料片の磁化率の温度依存性と 60, 77 K における J<sub>c</sub> の磁場依存性を示す。いずれの試料も 2 wt% の BaO<sub>2</sub> 添加により *T<sub>c</sub>* が向上し、超伝導転移の幅が縮小し、磁場中の J<sub>c</sub> 特性が改善した。(Gd,Dy)BCO では添加量を 1 wt% とした試料も作製したが、その超伝導特性は Ba 無添加試料と大差はなかった。2 wt% の BaO<sub>2</sub> 添加により RE123 超伝導母相の RE/Ba 固溶が抑制されたことが示唆される。この傾向は *L<sub>c</sub>* = 3 mm の位置や *a*-growth 領域でも同様であった(本章補遺参考)。

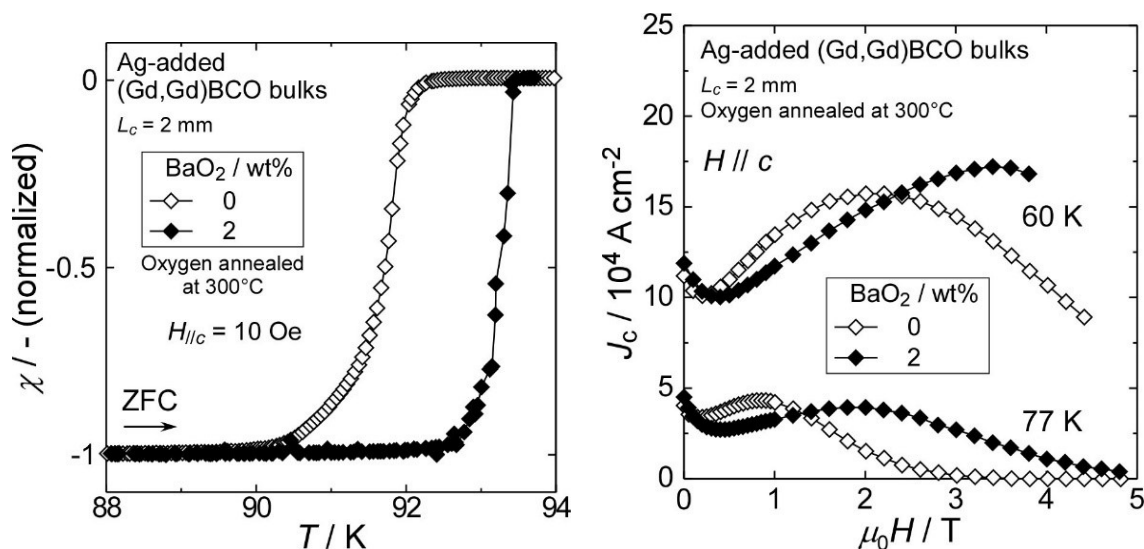


Fig. 8-22 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Gd,Gd)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).

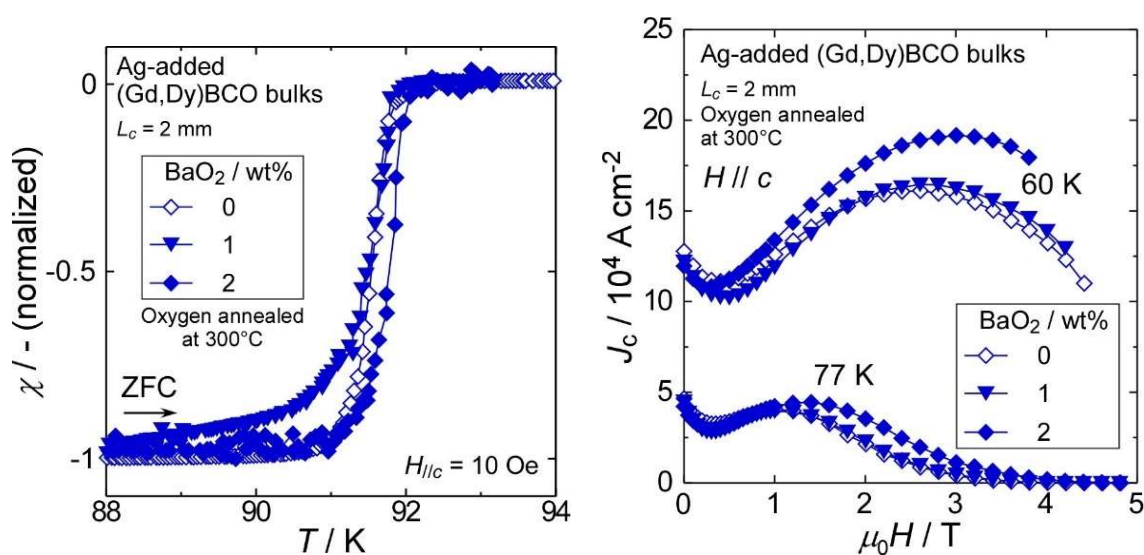


Fig. 8-23 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Gd,Dy)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 1 or 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).



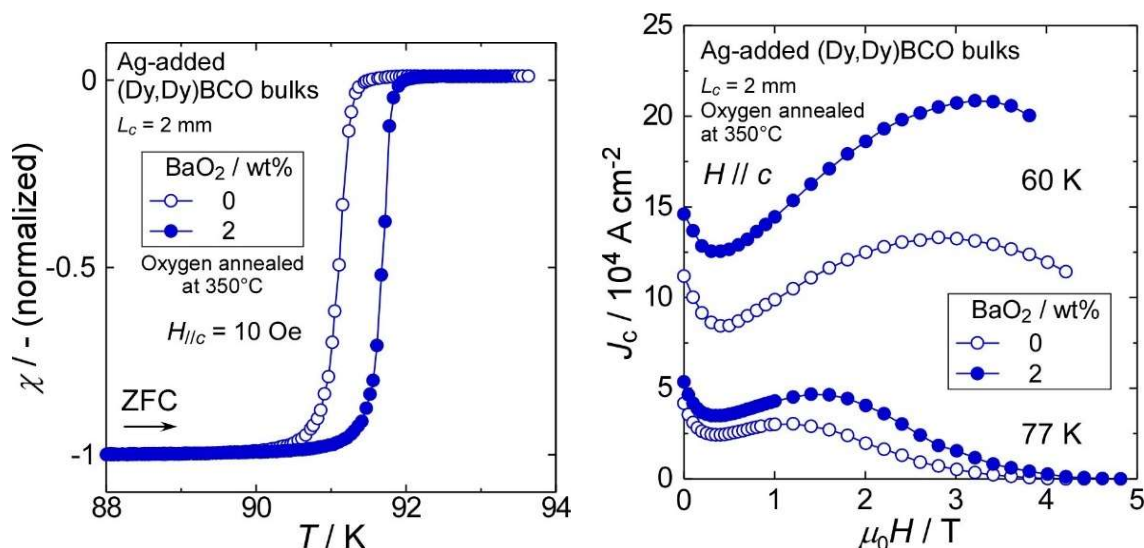


Fig. 8-24 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Dy,Dy)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).

### 8.3.6. RE/Ba 固容量が少ない試料における BaO<sub>2</sub> 添加による $J_c$ 低下

次に RE/Ba 固容量が少ない想定される REBCO 溶融凝固バルクについて、BaO<sub>2</sub> 添加による  $c$ -growth 領域の超伝導特性の変化を評価する。Fig. 8-25, Fig. 8-26 に (Dy,Y)BCO, (Y,Y)BCO それぞれの  $L_c = 2$  mm の位置から切り出した試料片の磁化率の温度依存性と 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。いずれの試料も 2 wt% の BaO<sub>2</sub> 添加により  $T_c$  と  $J_c$  が低下した。シャープな超伝導転移は維持された。(Dy,Y)BCO については、1 wt% の BaO<sub>2</sub> 添加試料も作製したが、同様に低い  $J_c$  を示した。

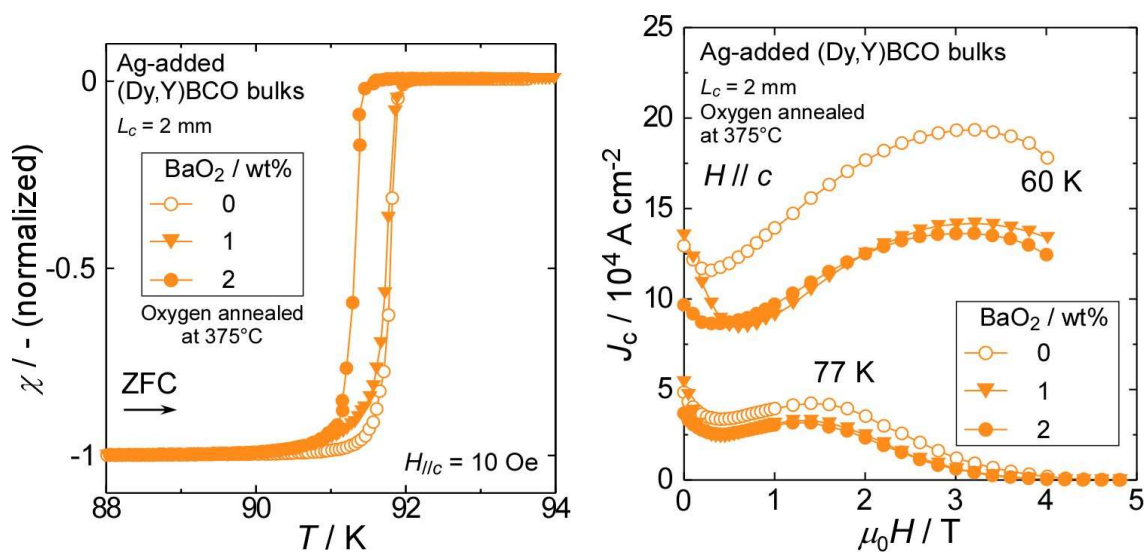


Fig. 8-25 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Dy,Y)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).

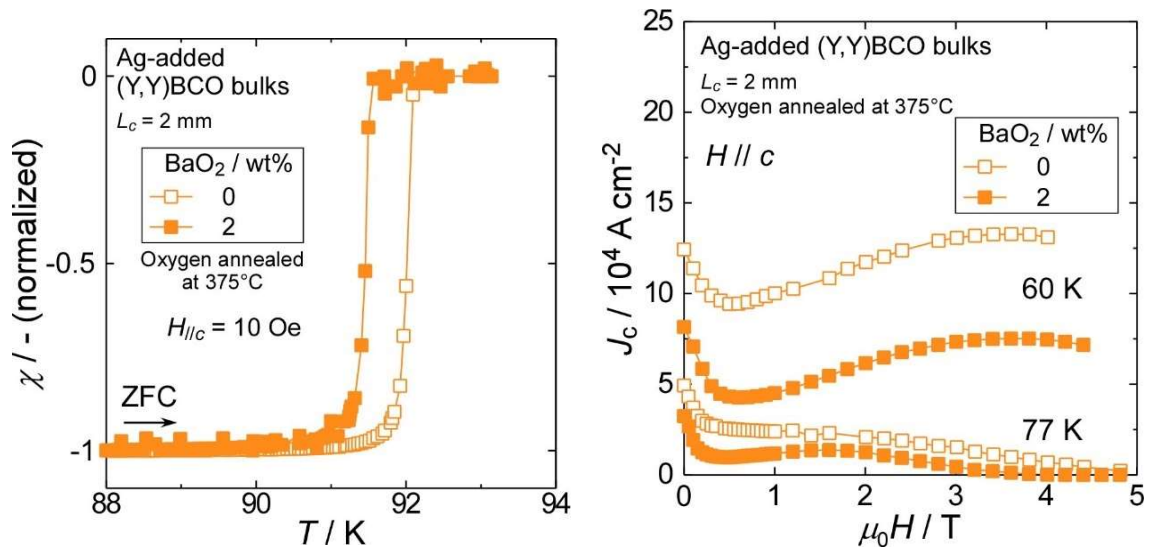


Fig. 8-26 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Y,Y)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).

### 8.3.7. BaO<sub>2</sub> 添加による磁束ピンニング特性変化と直方晶性の関係

以上 5 種類の REBCO 試料への BaO<sub>2</sub> 添加効果をまとめる。Fig. 8-27 に BaO<sub>2</sub> 添加/無添加試料の  $L_c = 2$  mm での直方晶性  $\gamma_0$  と 77 K における  $F_p$  の最大値との関係を示す。

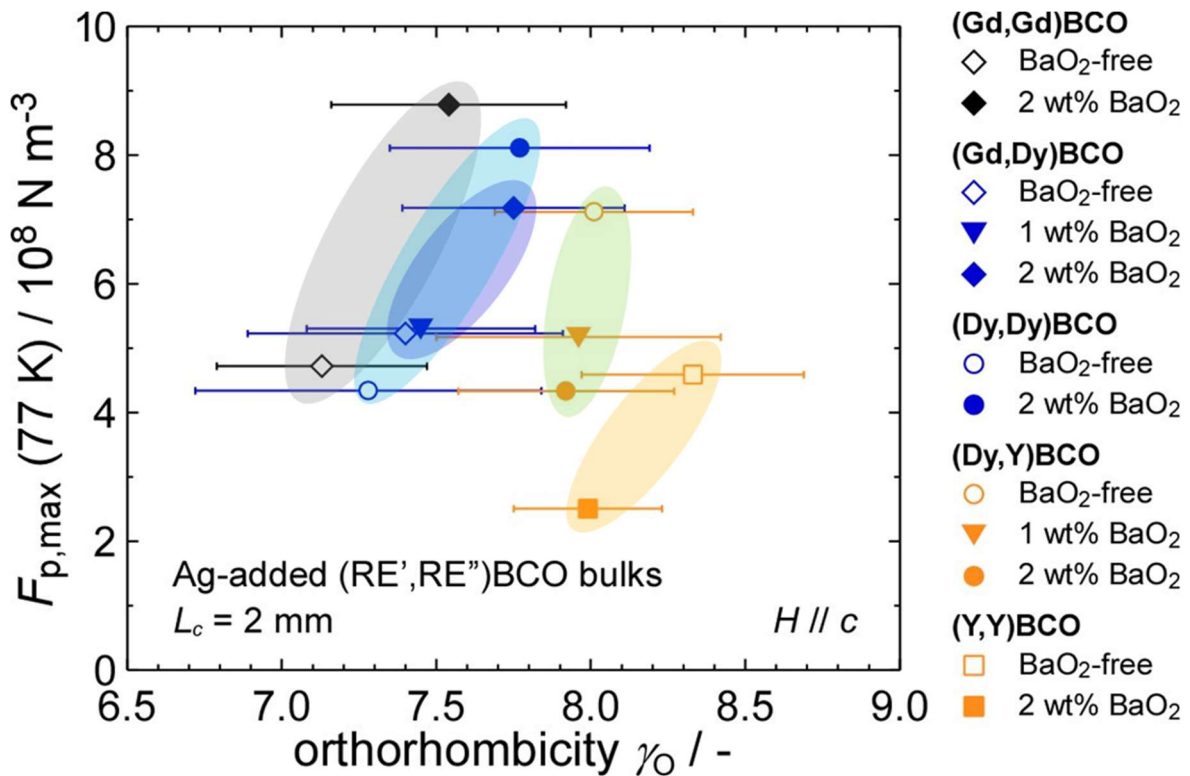


Fig. 8-27 The relationship between  $F_{p,max}$  at 77 K and orthorhombicity  $\gamma_0$  for Ag-added (RE',RE'')BCO melt-textured bulks with/without BaO<sub>2</sub>-addition.

本研究では、 $\gamma_0 < 7.5$  であった 3 試料(Gd,Gd)BCO, (Gd,Dy)BCO, (Dy,Dy)BCO に対しては 2 wt%の BaO<sub>2</sub> 添加による  $F_p$  の向上が見られた。BaO<sub>2</sub> 添加により  $\gamma_0$  が増加したことから、超伝導特性の改善は RE/Ba 固溶の抑制に起因することが示唆される。なお RE が Gd や Dy の場合、2 wt%の BaO<sub>2</sub> 添加による過剰 Ba が全て RE123 相に入ると仮定すると、RE123 相に対して 0.12 mol%添加した場合と同等であると計算できる。

一方で  $\gamma_0 > 7.5$  であった 2 試料(Dy,Y)BCO および(Y,Y)BCO では、BaO<sub>2</sub> 添加によりむしろ  $\gamma_0$  が減少し  $F_p$  が低下した。この  $\gamma_0$  の減少は、RE/Ba 固容量がむしろ増加したためか、もしくは軸長を変化させる他の要因が生じたためか、これらの結果だけからは明らかにはならなかった。しかしもともと RE/Ba 固容量が少ない系では BaO<sub>2</sub> 添加は逆効果である可能性がある。

以上より 2 wt%の BaO<sub>2</sub> 添加は、RE/Ba 固容量が多い系 (中軽希土類を用いた REBCO バルク)において超伝導特性改善に有効であることが示唆された。一方で(Dy,Y)BCO のように、第 7 章までで確立した高  $J_c$  化指針に従った試料は、BaO<sub>2</sub> を添加しなくても高い  $F_p$  を示すことも分かった。

## 8.4. 第 8 章のまとめ

REBCO 溶融凝固バルクのさらなる高特性化に向けて、バッファーペレットを導入したバルクの育成、組成勾配をもつバルクの育成、および、BaO<sub>2</sub> 添加による  $J_c$  特性改善を試みた。

シングルドメインのバルク育成の成功率を上げるためには、バッファーペレットの底面が全て *c*-growth 領域となるようにバッファーペレットの高さを設定する必要があると予想できた。また、バッファーペレットの使用は、種結晶からのコンタミネーションを抑制するだけでなく、磁場中で優れた  $J_c$  特性を示す *c*-growth 領域の拡大にも寄与することが示唆された。

異なる RE 混合の領域を有するバルクの育成に初めて成功した。多少の包晶温度の違いには影響されずに結晶成長が進行することが明らかとなったため、磁場中の特性を考慮した前駆体ペレットの設計が今後望まれる。

RE/Ba 固容量の多い中軽希土類の REBCO バルクに対しては 2 wt%の BaO<sub>2</sub> 添加が超伝導特性改善に有効であることが明らかになった。これは過剰な Ba により RE/Ba 固溶が抑制されたためであると考えられる。今後は BaO<sub>2</sub> の最適添加量を探索したり、酸素気流中でのアニールの温度による  $T_c$  や  $J_c$  の変化が BaO<sub>2</sub> 添加試料でも無添加試料と同様であるかを検証したりする必要があると考えられる。

## 8.5. 第 8 章の補遺

### 8.5.1. $L_c = 2 \text{ mm}$ 以外の領域における $\text{BaO}_2$ 添加による $J_c$ 向上

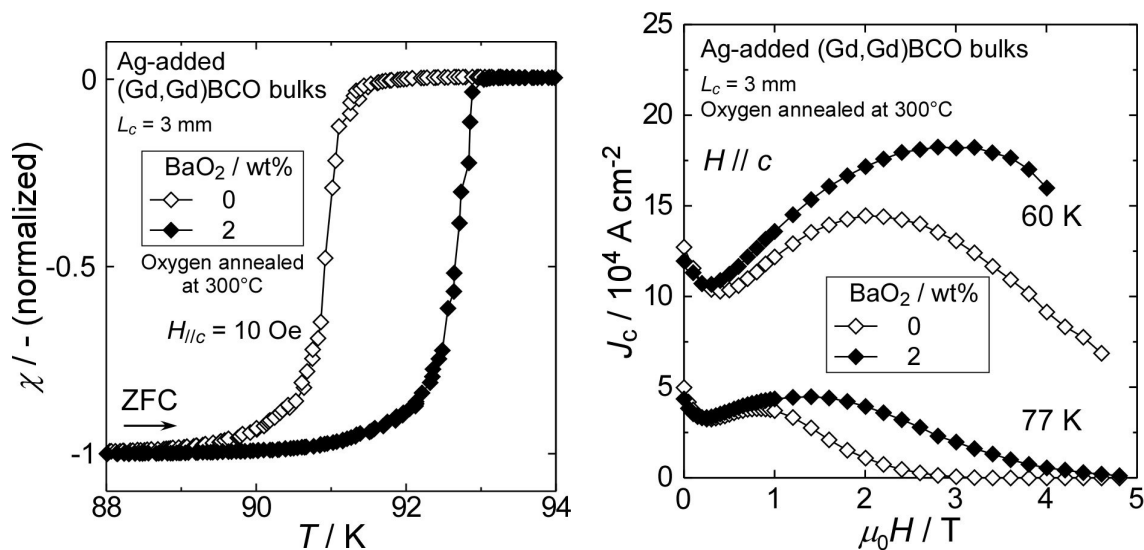


Fig. 8-28 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 3 \text{ mm}$  of Ag-added (Gd,Gd)BCO melt-textured bulks;  $\text{BaO}_2$ -free (open) and 2 wt%  $\text{BaO}_2$ -added (closed).

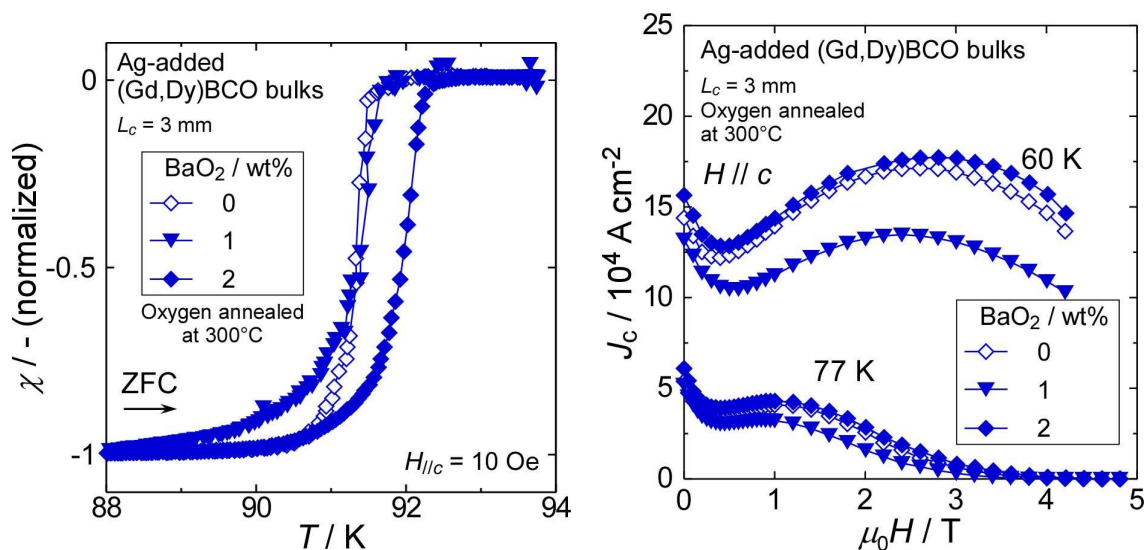


Fig. 8-29 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 3 \text{ mm}$  of Ag-added (Gd,Dy)BCO melt-textured bulks;  $\text{BaO}_2$ -free (open) and 2 wt%  $\text{BaO}_2$ -added (closed).

Fig. 8-28, Fig. 8-29 に(Gd,Gd)BCO および(Gd,Dy)BCO それぞれの  $L_c = 2 \text{ mm}$  の位置から切り出した試料片の、Fig. 8-30 に(Dy,Dy)BCO の  $L_a = 2 \text{ mm}$  の位置から切り出した試料片の、磁化率の温度依存性と 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。  $L_c = 2 \text{ mm}$  で  $\text{BaO}_2$  2wt% 添加により  $T_c$  や  $J_c$  が向上することを 8.3.5 項において明らかにした試料は、  $L_c = 2 \text{ mm}$  の位置以外でも同様の向上を示すことが分かった。

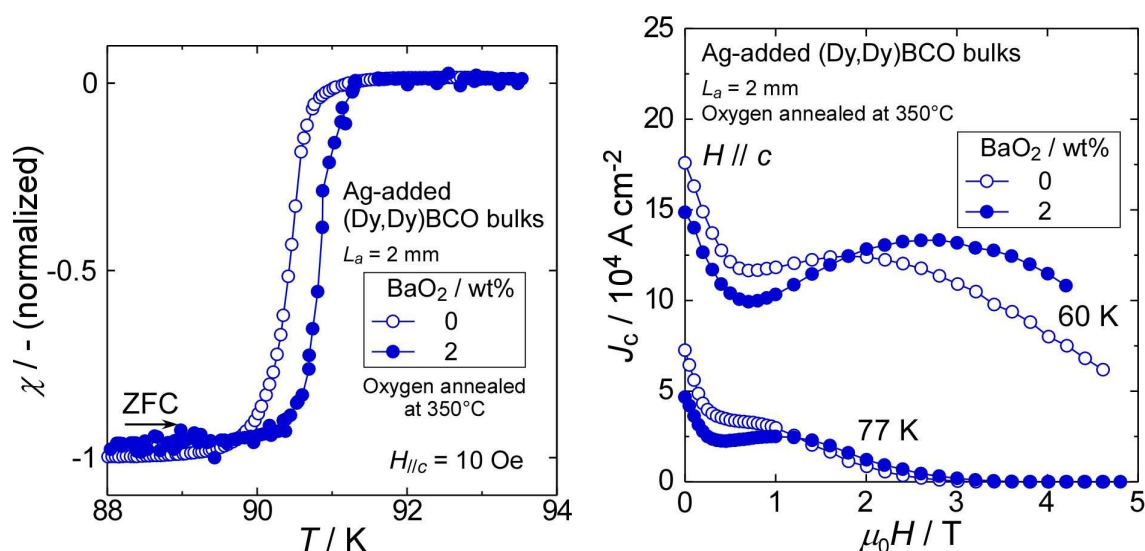


Fig. 8-30 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_a = 2$  mm of Ag-added (Dy,Dy)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed).

### 8.5.2. 微細粉末使用による $J_c$ 向上

8.3 節の系統的な研究からは外れるが、第 3 章で述べた微細粉末使用による  $J_c$  向上がその節の研究でも見られたためここに記す。

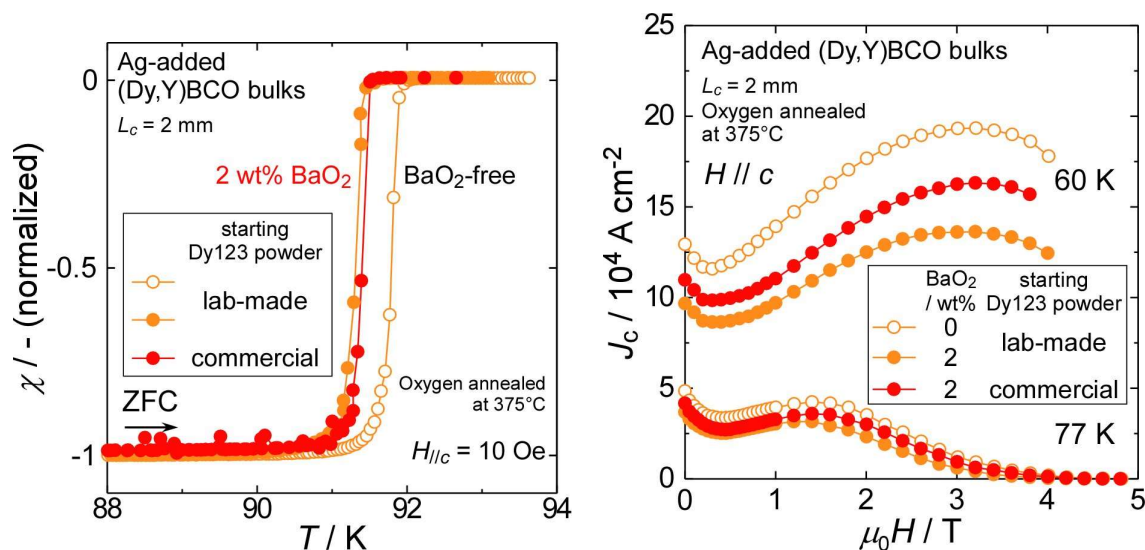


Fig. 8-31 Temperature dependence of magnetization (left) and magnetic field dependence of  $J_c$  at 60 and 77 K (right) for sample pieces cut from  $L_c = 2$  mm of Ag-added (Dy,Y)BCO melt-textured bulks; BaO<sub>2</sub>-free (open) and 2 wt% BaO<sub>2</sub>-added (closed). Those bulks were synthesized from lab-made or commercial Dy123 starting powders.

Fig. 8-31 に自作もしくは TEP 製の Dy123 原料粉末から Ag 添加(Dy,Y)BCO 溶融凝固バルクの  $L_c = 2$  mm の位置での磁化率の温度依存性と 60, 77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。BaO<sub>2</sub> を 2 wt% 添加した試料では TEP 製の微細粉末の使用により磁場中の  $J_c$  が向上した。しかし BaO<sub>2</sub> 無添加試料の  $J_c$  には及ばなかった。

---

## 第9章 総括

本章では、本論文中の研究の結果・考察を総括し、REBCO 溶融凝固バルクにおける高機能化指針を提案する。

### 9.1. 各章の研究のまとめ

本論文では強力超伝導磁石の開発にむけて、応用する温度や磁場を考慮した REBCO 溶融凝固バルクの高  $J_c$  化指針の確立を目的とした。また、それを通じて REBCO バルクにおける母相とピンニング機構との関係を解明することも目指した。そこで、従来多く研究されてきた「組織制御」や「磁束ピンニングセンターの導入」だけでなく、「母相の組成制御」という 3 つ目のアプローチからも高  $J_c$  化に取り組んだ。第 3, 5 章では「組織制御」および「磁束ピンニングセンターの導入」の、第 4, 6, 7 章が「磁束ピンニングセンターの導入」および「母相の組成制御」のアプローチをとった。

#### 9.1.1. 第3章 前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善

前駆体ペレットの高密度化が REBCO 溶融凝固バルクにおける残存ボイドの密度や臨界電流特性に与える影響を調べることを目的に、さまざまな充填密度のペレットから REBCO バルクを作製・評価した。充填密度の異なる前駆体ペレットは、粒径の異なる RE123 原料粉末を用いたり、異なる圧で冷間等方圧プレス(CIP)を行ったりすることで用意した。

その結果、純酸素雰囲気下でなく大気中で結晶成長させたにもかかわらず、微細な RE123 原料粉末の使用や高圧での CIP によりバルク内部に残存したボイドが低減した。またボイドの少ない試料は、低磁場領域で明らかに高い  $J_c$  を示した。ボイドが多い場合には解放されていた内部応力による積層欠陥などがボイド低減により増加し、低磁場領域から磁束ガラス状態が出現しピンニング効率が高くなったことが考えられる。

#### 9.1.2. 第4章 磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果

77 K やより低温における  $J_c$  特性のさらなる改善に向け、REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性に対する RE 混合効果を、RE123 母相における RE/Ba 固容量を指標に系統的に評価した。RE/Ba 固容量の尺度には RE123 母相の直方晶性を用い、1 – 2 種類の RE を含む REBCO 溶融凝固バルクの超伝導特性と直方晶性の関係を追究した。

その結果、低温になるにつれ、直方晶の大きな、すなわち RE/Ba 固容量の少ない RE123 母相が、超伝導凝縮エネルギーの低下が抑制されたためか、高磁場まで高い  $J_c$  を維持した。低温・高磁場応用に向けては、Y や重希土類元素を含む RE 混合バルクがより適していることが示唆された。優れたピンニング特性を維持しつつ高磁場まで

高  $J_c$  を示すバルク開発は、RE 混合により最適固溶組成に調節することで可能となることが考えられる。

また、RE 混合試料の TEM 像では RE123 相の格子の歪みが観察された。このことから、RE 混合試料における高いピンニング力が、イオン半径の異なる 2 種類の RE を用いたことで生じた格子の歪みにも起因する可能性が考えられる。

### 9.1.3. 第5章 RE 混合バルクの RE211 粒子のサイズ決定因子

ピンニング力向上には RE211 粒子の粗大化の抑制が重要であることを踏まえ、RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクにおける RE211 粒子のサイズの支配因子の解明を目的に、部分溶融過程の最高保持温度から急冷させた試料の微細組織や RE 分布を評価した。

その結果、最終組織における RE211 粒子のサイズの大小関係は部分溶融状態の時点で決定することが分かった。また組成分析の結果からは、RE123 原料粉末の包晶温度  $T_p$  が高いほど、もしくは、RE211 原料粉末の RE の液相への溶解度が小さいほど、部分溶融状態での RE211 粒子の成長が抑制されることが示唆された。すなわち、RE123 と RE211 の初期原料粉末の間で異なる RE を用いる際は、イオン半径の大きな RE を RE123 原料に、イオン半径の小さな RE を RE211 原料に用いることが、最終組織での RE211 粒子の粗大化を抑制し高  $J_c$  の達成につながることを示された。

### 9.1.4. 第6章 高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善

REBCO 溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性向上のポテンシャルを評価するため、RE/Ba 固容量の異なる 5 種類の試料片に対して電子線照射を行った。また、35 MeV という高エネルギーの電子線照射が REBCO 溶融凝固バルクに与える影響を調べることも目的とした。

その結果、照射欠陥が導入されたことでいずれの試料でも、低磁場での  $J_c$  が劇的に向上した。また、RE/Ba 固容量の少ない RE123 母相を有する試料の方が電子線照射による  $J_c$  特性改善効果が大きいことも明らかになった。過剰な RE/Ba 固溶により超伝導凝縮エネルギーが低下した母相では、照射により追加されたピンニングセンターが効果的に働かないためであると考えられる。この事実は REBCO 材料に照射欠陥以外の点欠陥を導入する際にも参考にできる可能性がある。

### 9.1.5. 第7章 Ag 添加 RE 混合 REBCO バルクの臨界電流特性

REBCO バルクの作製手法では機械的強度改善のために Ag を添加することが一般的であることを踏まえ、Ag 添加 REBCO 溶融凝固バルクの  $J_c$  特性に対しても RE 混合効果が有効であるかを調べるため、 $Ag_2O$  を 10 wt% 添加した 9 種類の REBCO バルク ( $\sim 17$  mm $\phi$ ) を作製・評価した。

その結果、Ag 添加試料においても磁束ピンニング特性改善に RE 混合が有効であ

---

ることが明らかとなった。また、低温・高磁場応用には Y や重希土類元素を含む RE 混合バルクが適しているという指針は Ag 添加試料にも当てはまることが示唆された。

#### 9.1.6. 第8章 REBCO バルクのさらなる高特性化に向けた研究

REBCO 溶融凝固バルクのさらなる高特性化に向けて、バッファペレットを導入したバルクの育成、組成勾配をもつバルクの育成、および、BaO<sub>2</sub> 添加による  $J_c$  特性改善を試みた。

その結果、バッファペレットの底面が全て *c*-growth 領域となるような高さであれば、バッファペレットの導入がシングルドメインのバルク育成の成功率を上げることが示唆された。また、バッファペレットの使用は、種結晶からのコンタミネーションを抑制するだけでなく、磁場中で優れた  $J_c$  特性を示す *c*-growth 領域の拡大にも寄与することが考えられる。また、組成勾配法により異なる RE 混合の領域を有するバルクの育成に初めて成功した。BaO<sub>2</sub> 添加は 2 wt% の場合、RE/Ba 固溶量の多い中軽希土類の REBCO バルクに対しては超伝導特性改善に有効であることが明らかになった。これは過剰な Ba により RE/Ba 固溶が抑制されたためであると考えられる。

## 9.2. REBCO 溶融凝固バルクの高 $J_c$ 化指針

### 9.2.1. 組織制御と磁束ピンニングセンター導入からのアプローチ

「前駆体ペレットの高密度化」および「イオン半径の大きな RE を RE123 原料に、イオン半径の小さな RE を RE211 原料に用いた RE 混合」が有効であると提案できる。

前者は成型時の圧力の強化や、原料粉末の微細化(低温焼成による合成やボールミル粉碎)により達成できる。後者については、適した RE の組合せを採用すれば、RE を 1 種類しか用いない REBCO バルクよりも RE 混合 REBCO バルクの方が RE211 粒子の粗大化を抑制できるため、RE123 と RE211 の初期原料粉末で異なる RE を用いる意義があると考えられる。

### 9.2.2. 母相の組成制御と磁束ピンニングセンター導入からのアプローチ

本論文の研究を通じて、温度や磁場ごとに最適な RE が異なることが明らかになった。そのため、応用機器の運転条件によって異なる設計指針をとる必要があることを強調する。

1.4.7 項で述べたように、77 K で優れた特性を示す Gd や Dy といった中軽希土類の REBCO 材料は、より低温でも高特性を示すという仮定の下、近年特性改善が試みられてきた。実際、低磁場での応用に対しては中軽希土類の選択が好ましいことが本論文の結果からも導かれた。一方で、強力超伝導磁石としての応用にむけた低温・高磁場という条件では、Y や重希土類元素の使用が望ましいことが示唆された。



これらの結果は RE123 超伝導母相における RE/Ba 固溶量の違いから説明できる。1.2.3 項で述べたようにコヒーレンス長  $\xi$  の 2 倍程度の大きさの欠陥が効率良く機能する磁束ピンニングセンターであるが、RE123 では  $\xi(0) \sim 2 \text{ nm}$  であるとされる<sup>265,266</sup>。一方、RE/Ba 固溶領域は数 10 nm の領域であるとされている<sup>185,267</sup>。 $\xi$  は  $(T - T_c)^{1/2}$  に反比例する値であるため、 $\xi(0) = 2 \text{ nm}$ ,  $T_c = 92 \text{ K}$  と仮定すると、77 K では  $2\xi \sim 10$  と、RE/Ba 固溶領域のサイズと近い値となる。このため、77 K において RE/Ba 固溶領域が形成されやすい中軽希土類系の REBCO バルクが高い  $J_c$  を示すことが理解できる。しかし 40 K では  $2\xi \sim 5$  となるため、RE/Ba 固溶領域が効果的な磁束ピンニングセンターとして機能するには  $\xi$  が小さい。そのため RE/Ba 固溶領域は RE123 母相の超伝導凝縮エネルギーを低下させる面が支配的になると考えられる。77 K よりも低温で高  $J_c$  を達成するためには RE/Ba 固溶量が少なくなる Y や重希土類系が望ましいことが分かる。

以上より、これまでの研究ではおろそかにされがちであった RE123 母相の組成制御は、高機能バルク開発に重要であることが導かれた。また、このような RE/Ba 固溶の精密な制御には RE 混合が有効であることも分かった。

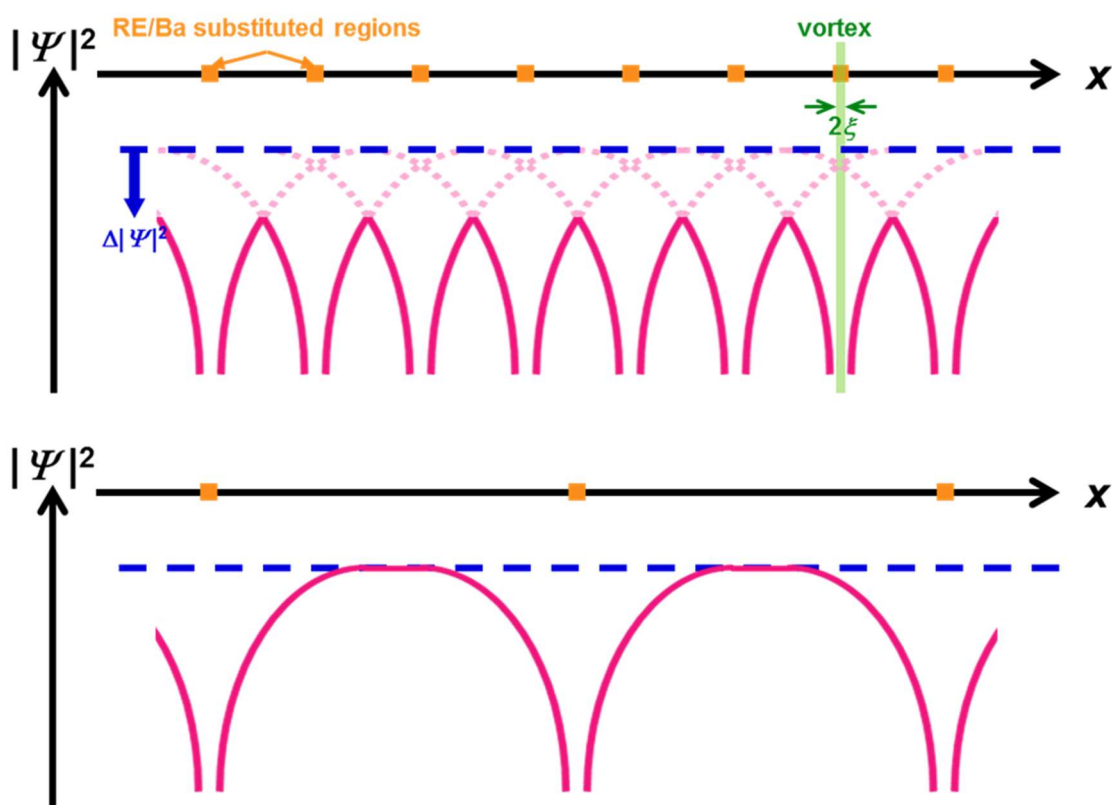


Fig. 9-1 Schematic illustration of the difference in the decrease in density of superconducting electrons depending on the distribution of RE/Ba substituted regions in one-dimensional space; high-level (top) and low-level (bottom) of RE/Ba substitution.

効率的に磁束ピンニングセンターを導入するためにも母相の組成制御が重要であることも明らかになった。Fig. 9-1 は RE/Ba 固溶領域などの弱超伝導領域の分布が異なる場合の超伝導電子の相対密度  $|\Psi|^2$  の違いを模式図で示す。図は一次元で簡略化し

ている。上図のように RE/Ba 固溶領域が過剰である場合は、母相の  $|\Psi|^2$  は全体的に低下し、母相の超伝導特性が劣化してしまう。この母相に点欠陥などを追加しても、効果的な磁束ピンニングセンターとして機能しないことが予想できる。一方で下図のように RE/Ba 固溶領域が低密度である場合は、母相の強い超伝導を維持しているため、磁束ピンニングセンターの追加が効果的にはたらくと推測できる。

以上より「① 重希土類元素や Y の使用」「② RE 混合」「③ 点欠陥の導入」を組み合わせることで低温において高  $J_c$  化を達成でき、高捕捉磁場特性を有する REBCO バルクの開発につながると考えられる。前項の組織制御のアプローチも考慮に入れると RE 混合では、「イオン半径の大きな RE を RE123 原料に、小さな RE を RE211 原料に選択すること」も求められる。また、本論文で扱った電子線照射による点欠陥の導入はコスト面や安全面から考えると実用的には不可能であるが、例えば 1.4.3 項で述べたような RE123 母相の Cu-O 鎖の Cu サイトへの希薄元素ドーピングで代用が可能であると考えられる。

### 9.3. 今後の展望

本論文では組織制御にも母相の組成制御にも RE 混合が有効であることが示された。そのため RE 混合を行うことを前提に、Y や重希土類元素を用いた REBCO バルクにおいて特性改善をさらに進めていく必要がある。

Fig. 9-2 に Biot-Savart 則から推定されるバルク上面中央における捕捉磁場の値の厚さ  $t / \text{mm}$  についての依存性を示す。ただし半径  $r / \text{mm}$  が  $t / \text{mm}$  と等しいサイズのバルクであるとする。

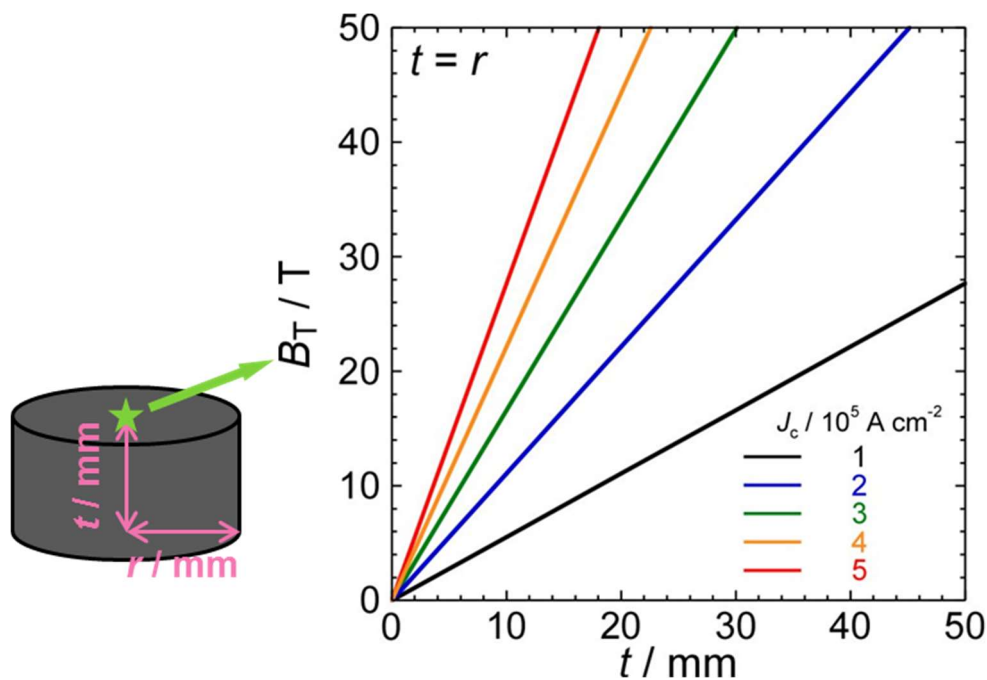


Fig. 9-2 Thickness dependences of estimated trapped field at the center of the surface for bulk magnet with  $t = r$ .

また、形状が NMR での応用が期待されるリング状である場合、高さ  $t/m$ 、内径  $a/m$ 、外径  $b/m$  のバルクの中心磁場  $B_{T,center}/T$  は Biot-Savart 則を用いると以下の式で表される。

$$B_{T,center} = \frac{\mu_0 J_c}{2} t \left( \ln \frac{\sqrt{b^2 + (t/2)^2} + b}{\sqrt{b^2 + (t/2)^2} - b} - \ln \frac{\sqrt{a^2 + (t/2)^2} + a}{\sqrt{a^2 + (t/2)^2} - a} \right)$$

高さ 120 mm、内径 30 mm のリング状バルクの中心磁場  $B_{T,center}$  の  $J_c$  の依存性は Fig. 9-3 のようになる。

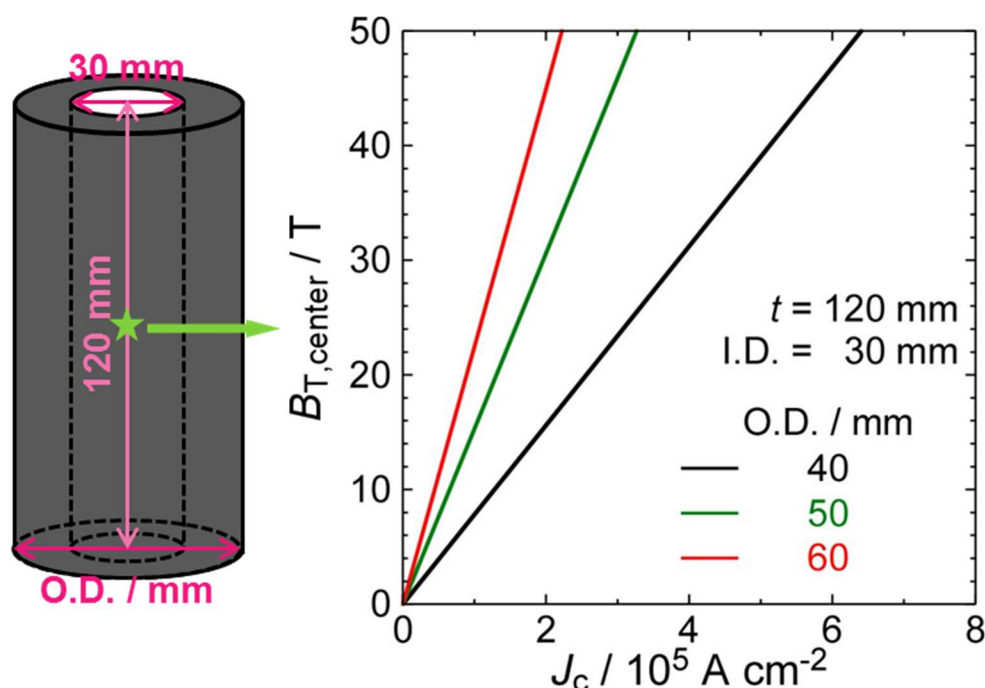


Fig. 9-3  $J_c$  dependences of estimated trapped field at the center for a ring-shaped bulk magnet with I.D. = 30 mm and  $t = 120$  mm.

ただしこれらの概算は、磁場や位置によらず  $J_c$  が一定であるという仮定に基づいている。本論文では、Y や重希土類元素を用いた RE 混合 REBCO バルクが 40 K において磁場による  $J_c$  の減衰が小さく、10 T 以上の高磁場でも  $\sim 3 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$  の  $J_c$  を維持できることを明らかにした。そのため  $J_c$  の値としては、 $20\text{mm}\phi \times 10 \text{ mm}^t$  のバルクで 40 K において 10 T 以上の捕捉磁場を実現できる水準に達している。また、Fig. 9-3 のようなサイズのリング状に加工した際、外径が  $40 \text{ mm}\phi$  のバルクでもプロトン共鳴周波数が 600 MHz の卓上型 NMR の実現に必要な 14.1 T 以上の捕捉磁場を 40 K において達成できるポテンシャルを有する。

今後はバルクの均質性を向上させ、この高  $J_c$  がどの位置でも達成されるバルクの開発が求められる。本論文で確立した高  $J_c$  化指針を、例えば 1.4.2 項で述べた還元雰囲気下でのポストアニールや  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  の微量添加と組み合わせることで超伝導特性の位置依存性が低減されると期待できる。もしくは 8.2 節で述べた組成勾配を有する前駆体ペレットからの育成も、特性の均質性向上に有効であると考えられる。それに

---

より優れた  $J_c$  特性を維持したまま本論文で扱った試料よりも大型(~30 mm $\phi$ )であるバルクの育成も可能になると考えられる。そのようなバルクの実現により、次世代 NMR や磁気分離装置などへの応用が達成され、新たな応用分野開拓にもつながると期待できる。さらに、RE123 母相の組成制御を通じて確立した「① 重希土類元素や Y の使用」「② RE 混合」「③ 点欠陥の導入」という高  $J_c$  化指針は、熔融凝固バルクに限らず、薄膜や線材などの REBCO 材料全般に適用できることも見込める。

## 参考文献

- <sup>1</sup> J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- <sup>2</sup> 小原春彦, *これ一冊でわかる超伝導実用技術* (未踏科学技術協会超伝導科学技術研究会編, 日刊工業新聞社, 2013) 1, 2, 6, 8, 9, 10 項.
- <sup>3</sup> W. Meissner, and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- <sup>4</sup> 大塚泰一郎, *低温工学* **34**, 385 (1999).
- <sup>5</sup> 村上雅人, *高温超伝導の材料科学 - 応用への礎として -* (内田老鶴圃, 1999), 第4章.
- <sup>6</sup> V.L. Ginzburg and L.D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- <sup>7</sup> M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity second edition* (Dover Publications, 2004) p. 12.
- <sup>8</sup> 村上雅人, *低温工学* **47**, 660 (2012).
- <sup>9</sup> 伊豫彰, *これ一冊でわかる超伝導実用技術* (未踏科学技術協会超伝導科学技術研究会編, 日刊工業新聞社, 2013), 12 項.
- <sup>10</sup> A. Abrikosov, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199 (1957).
- <sup>11</sup> 村上雅人, *高温超伝導の材料科学 - 応用への礎として -* (内田老鶴圃, 1999), 第7, 8, 10 章.
- <sup>12</sup> U. Essmann and H. Träuble, *Phys. Lett. A* **24**, 526 (1967).
- <sup>13</sup> H.F. Hess, R.B. Robinson, R.C. Dynes, J.M. Valles, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989).
- <sup>14</sup> L.N. Vu, M.S. Wistrom, and D.J. Van Harlingen, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1693 (1993).
- <sup>15</sup> A.M. Chang, H.D. Hallen, L. Harriott, H.F. Hess, H.L. Kao, J. Kwo, R.E. Miller, R. Wolfe, J. Van Der Ziel, and T.Y. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1974 (1992).
- <sup>16</sup> A. Moser, H. Hug, I. Parashikov, B. Stiefel, O. Fritz, H. Thomas, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, and P. Chaudhari, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1847 (1995).
- <sup>17</sup> T. Matsuda, S. Hasegawa, M. Igarashi, T. Kobayashi, M. Naito, H. Kajiyama, J. Endo, N. Osakabe, A. Tonomura, and R. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2519 (1989).
- <sup>18</sup> K. Harada, T. Matsuda, J. Bonevich, M. Igarashi, S. Kondo, G. Pozzi, U. Kawabe, and A. Tonomura, *Nature* (1992).
- <sup>19</sup> S. Gotoh and N. Koshizuka, *Phys. C Supercond.* **176**, 300 (1991).
- <sup>20</sup> P.E. Goa, H. Hauglin, M. Baziljevich, E. Il'yashenko, P.L. Gammel, and T.H. Johansen, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 729 (2001).
- <sup>21</sup> M. Murakami, *Prog. Mater. Sci.* **38**, 311 (1994).
- <sup>22</sup> Y. Shiohara and A. Endo, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **19**, 1 (1997).
- <sup>23</sup> M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- <sup>24</sup> S. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda, and M. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L325 (1987).
- <sup>25</sup> S. Kanbe, T. Hasegawa, M. Aoki, T. Nakamura, H. Koinuma, K. Kishio, K. Kitazawa, H. Takagi, S. Uchida, S. Tanaka, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L613 (1987).
- <sup>26</sup> S. Hikami, S. Kagoshima, S. Komiyama, T. Hirai, H. Minami, and T. Masumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L347 (1987).
- <sup>27</sup> T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro, and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1304 (1987).
- <sup>28</sup> 長村光造, *超伝導材料* (米田出版, 2000), 第2章.
- <sup>29</sup> 岸尾光二, *まてりあ* **34**, 1368 (1995).
- <sup>30</sup> 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**, 1863 (1990).
- <sup>31</sup> 坂井直道, *超伝導分科会スクールテキスト 高温超伝導体 データブック* (応用物理学会編, 2009), 5 章.

- 
- 32 K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, T. Ippōshi, and K. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L854 (1987).
- 33 J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, and M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- 34 T. Iwata, M. Hikita, and S. Tsurumi, in *Advances in Superconductivity: Proc. of ISS'88*, edited by K. Kitazawa and T. Ishiguro (Springer Japan, 1989), p. 197.
- 35 M. Muralidhar, H.S. Chauhan, T. Saitoh, K. Kamada, K. Segawa, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 663 (1997).
- 36 J. Shimoyama, private communication.
- 37 Y. Zhao, H. Zhang, T. Zhang, S.F. Sun, Z.Y. Chen, and Q.R. Zhang, *Phys. C Supercond.* **152**, 513 (1988).
- 38 N. Mori, Y. Takano, and K. Sekizawa, *Phys. B+C* **148**, 462 (1987).
- 39 I.R. Fisher, P.S.I.P.N. de Silva, J.W. Loram, J.L. Tallon, A. Carrington, and J.R. Cooper, *Phys. C Supercond.* **235–240**, 1497 (1994).
- 40 X.S. Wu, S.S. Jiang, J. Lin, J.S. Liu, W.M. Chen, and X. Jin, *Phys. C Supercond.* **309**, 25 (1998).
- 41 A. Schmehl, B. Goetz, R.R. Schulz, C.W. Schneider, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp, and J. Mannhart, *Europhys. Lett.* **47**, 110 (1999).
- 42 栗山陽介, 東京大学工学部応用化学科 卒業論文 (2014).
- 43 南方仁孝, 東京大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士論文 (2016).
- 44 A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki, and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1687 (1987).
- 45 R.S. Howland, T.H. Geballe, S.S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J.M. Tarascon, and P. Barboux, *Phys. Rev. B* **39**, 9017 (1989).
- 46 J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, and S.A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37**, 7458 (1988).
- 47 H. Renevier, J.L. Hodeau, M. Marezio, and A. Santoro, *Phys. C Supercond.* **220**, 143 (1994).
- 48 Y. Xu, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, and M. Suenaga, *Phys. Rev. B* **38**, 7084 (1988).
- 49 F.Y. Chuang, D.J. Sue, and C.Y. Sun, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1309 (1995).
- 50 F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, T.H. Geballe, and J.M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **42**, 2137 (1990).
- 51 S.A. Hoffman, M.A. Castro, G.C. Follis, and S.M. Durbin, *Phys. Rev. B* **49**, 12170 (1994).
- 52 H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J.F. Marucco, and J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3140 (1991).
- 53 L. Shlyk, G. Krabbes, G. Fuchs, K. Nenkov, and P. Verges, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5000 (2002).
- 54 G.W. Crabtree and D.R. Nelson, *Phys. Today* **50**, 38 (1997).
- 55 西寄照和, 小林典男, 日本物理学会誌 **55**, 782 (2000).
- 56 T. Nishizaki and N. Kobayashi, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1 (2000).
- 57 門脇和男, 日本物理学会誌 **46**, 863 (1991).
- 58 G. Blatter, M. V. Feigel'Man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, and V.M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* (1994).
- 59 V. Vinokur, B. Khaykovich, E. Zeldov, M. Konczykowski, R.A. Doyle, and P.H. Kes, *Phys. C* **295**, 209 (1998).
- 60 D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, and D.A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991).
- 61 S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. Van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott, and R.A. Fastnacht, *Phys. Rev. B* **37**, 7850 (1988).

- 
- 62 M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto, and K. Sawano, in *Advances in Superconductivity VI: Proc. of 3rd ISS'90*, edited by K. Kajimura and H. Hayakawa (Springer Japan, 1991), Vol. 2, p.733.
- 63 M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto, and H. Hamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L399 (1989).
- 64 山木修, 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 修士論文 (2015).
- 65 Y.L. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer, V.R. Todt, S. Sengupta, and D. Shi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **234**, 232 (1994).
- 66 E.S. Reddy and T. Rajasekharan, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 523 (1998).
- 67 N. Hari Babu, M. Kambara, P.J. Smith, D.A. Cardwell, and Y. Shi, *J. Mater. Res.* **15**, 1235 (2000).
- 68 C.-J. Kim, Y.A. Jee, K.-W. Lee, T.-H. Sung, S.-C. Han, I.-H. Kuk, and G.-W. Hong, *Appl. Supercond.* **6**, 149 (1998).
- 69 E. Sudhakar Reddy and T. Rajasekharan, *Phys. C Supercond.* **316**, 279 (1999).
- 70 D.K. Namburi, Y.H. Shi, K.G. Palmer, A.R. Dennis, J.H. Durrell, and D.A. Cardwell, *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 615 (2016).
- 71 W.M. Yang, X. Zhi, S.L. Chen, M. Wang, J.W. Li, J. Ma, and X.X. Chao, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **496**, 1 (2013).
- 72 M. Wang, W.M. Yang, J. Li, Z. Feng, and P.-T. Yang, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 35004 (2015).
- 73 G.-Z. Li, X.-Y. Deng, and L. Dong, *J. Alloys Compd.* **656**, 551 (2016).
- 74 T. Nakashima, J. Shimoyama, M. Honzumi, Y. Tazaki, S. Horii, and K. Kishio, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **426–431**, 720 (2005).
- 75 T. Nakashima, J. Shimoyama, Y. Tazaki, Y. Ishii, S. Horii, and K. Kishio, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16**, 1047 (2006).
- 76 赤坂友幸, 下山淳一, 山本明保, 荻野拓, 岸尾光二, *低温工学* **46**, 125 (2011).
- 77 T. Akasaka, J. Shimoyama, Y. Ishii, H. Ogino, and K. Kishio, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 2706 (2011).
- 78 赤坂友幸, 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 修士論文 (2011).
- 79 瀬戸山結衣, 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 修士論文 (2014).
- 80 T. Motoki, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, G. Honda, and T. Nagaishi, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 95017 (2014).
- 81 Th. Wolf, A-C. Bornarel, H. K pfer, R. Meier-Hirmer, and B. Obst, *Phys. Rev. B* **56**, 6308 (1997).
- 82 T. Nakashima, J. Shimoyama, Y. Ishii, Y. Yamazaki, H. Ogino, S. Horii, and K. Kishio, *Phys. C Supercond.* **468**, 1404 (2008).
- 83 T. Nishizaki, K. Shibata, M. Maki, and N. Kobayashi, *J. Low Temp. Phys.* **131**, 931 (2003).
- 84 宇都宮将, 東京大学工学部応用化学学科 卒業論文 (2015).
- 85 U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort, and J.Z. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 84 (1990).
- 86 A.M. Campbell and J.E. Evetts, *Adv. Phys.* **50**, 1249 (2001).
- 87 R.I. Coote, J.E. Evetts, and A. M. Campbell, *Can. J. Phys.* **50**, 421 (1972).
- 88 Z. Akase, H. Kasai, S. Mamishin, D. Shindo, M. Morita, and A. Tonomura, *J. Appl. Phys.* **111**, 33912 (2012).
- 89 N. Hari Babu, M. Kambara, Y. Shi, D.A. Cardwell, C.D. Tarrant, and K.R. Schneider, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **392–396**, 110 (2003).
- 90 N. Hari Babu, Y.H. Shi, S.K. Pathak, a. R. Dennis, and D.A. Cardwell, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **471**, 169 (2011).
- 91 J. Shimoyama, J. Kase, S. Kondoh, E. Yanagisawa, T. Matsubara, M. Suzuki, and T. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1999 (1990).

- 
- 92 Y. Tazaki, Y. Ishii, T. Nakashima, J. Shimoyama, S. Horii, and K. Kishio, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **460–462 II**, 1343 (2007).
- 93 J. Shimoyama, T. Maruyama, M. Shigemori, S. Uchida, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, S. Horii, and K. Kishio, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **15**, 3778 (2005).
- 94 J. Shimoyama, Y. Tazaki, Y. Ishii, T. Nakashima, S. Horii, and K. Kishio, *J. Phys. Conf. Ser.* **43**, 235 (2006).
- 95 M. Hussain, S. Kuroda, and K. Takita, *Phys. C Supercond.* **297**, 176 (1998).
- 96 G. Krabbes, G. Fuchs, P. Schätzle, S. Größ, J.W. Park, F. Hardinghaus, G. Stöver, R. Hayn, S.L. Drechsler, and T. Fahr, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **330**, 181 (2000).
- 97 L. Shlyk, G. Krabbes, G. Fuchs, G. Stöver, S. Gruss, and K. Nenkov, *Phys. C Supercond.* **377**, 437 (2002).
- 98 Y. Ishii, J. Shimoyama, Y. Tazaki, T. Nakashima, S. Horii, and K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 202514 (2006).
- 99 石井悠衣, 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 学位論文 (2010).
- 100 Y. Xu, K. Tsuzuki, S. Hara, Y. Zhang, Y. Kimura, and M. Izumi, *Phys. C Supercond.* **470**, 1219 (2010).
- 101 K. Tsuzuki, S. Hara, Y. Xu, M. Morita, H. Teshima, O. Yanagisawa, J. Noudem, C. Harnois, and M. Izumi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 2714 (2011).
- 102 S. Hara, D. Zhou, B. Li, and M. Izumi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 3 (2013).
- 103 K. Xu, K. Tsuzuki, S. Hara, D. Zhou, Y. Zhang, M. Murakami, D. Nishio-Hamane, and M. Izumi, *Supercond. Sci. Technol.* **24**, 85001 (2011).
- 104 手嶋英一, 森田充, *低温工学* **46**, 73 (2011).
- 105 T. Oka, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **463–465**, 7 (2007).
- 106 下山淳一, まぐね **9**, 166 (2014).
- 107 Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, H. Ikuta, and U. Mizutani, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 839 (2005).
- 108 H. Fujishiro, T. Tateiwa, A. Fujiwara, T. Oka, and H. Hayashi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **445–448**, 334 (2006).
- 109 S. Nariki, H. Teshima, and M. Morita, *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 34002 (2016).
- 110 J.R. Hull and M. Murakami, *Proc. IEEE* **92**, 1705 (2004).
- 111 手嶋英一, 森田充, 平野芳生, *低温工学* **39**, 73 (2004).
- 112 H. Fujishiro, M. Ikebe, H. Teshima, and H. Hirano, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16**, 1007 (2006).
- 113 T. Naito, H. Fujishiro, K. Iida, S. Nariki, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 85001 (2008).
- 114 X. Jin, Y. Yanagisawa, H. Maeda, and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 75010 (2015).
- 115 The Lexus Hoverboard: The Science – YouTube  
<https://www.youtube.com/watch?v=IM0sRctOxQc> (2016年11月16日アクセス)
- 116 荒井有気, *これ一冊でわかる超伝導実用技術* (未踏科学技術協会超伝導科学技術研究会編, 日刊工業新聞社, 2013), 65項.
- 117 World’s Largest Superconducting Flywheel Power Storage System Test Machine Completed and Test Operation Started | Railway Technical Research Institute  
[http://www.rtri.or.jp/eng/press/nr20150415\\_01\\_detail.html](http://www.rtri.or.jp/eng/press/nr20150415_01_detail.html)  
(2016年11月16日アクセス)
- 118 NEDO:次世代フライホイール蓄電システム実証試験施設が完成  
[http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_100443.html](http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100443.html) (2016年11月16日アクセス)
- 119 M. Tsuda, T. Kojima, T. Yagai, and T. Hamajima, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17**, 2059 (2007).
- 120 津田理, 石山敦士, *低温工学* **46**, 94 (2011).



- 
- 121 ザルトリウス・ステディム・ジャパン株式会社 バイオプロセスソリューション  
製品カタログ [https://sartorius.sakura.ne.jp/ja/bioprocess-solutions/pdf\\_cat\\_bps\\_general.html](https://sartorius.sakura.ne.jp/ja/bioprocess-solutions/pdf_cat_bps_general.html) (2016年11月16日アクセス)
- 122 W. Liu, J.S. Wang, H. Jing, M. Jiang, J. Zheng, and S.Y. Wang, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **468**, 2345 (2008).
- 123 J. Wang, S. Wang, Y. Zeng, H. Huang, F. Luo, Z. Xu, Q. Tang, G. Lin, C. Zhang, Z. Ren, G. Zhao, D. Zhu, S. Wang, H. Jiang, M. Zhu, C. Deng, P. Hu, C. Li, F. Liu, J. Lian, X. Wang, L. Wang, X. Shen, and X. Dong, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **378–381**, 809 (2002).
- 124 J. Wang, S. Wang, J. Zheng, F. Yen, G. Ma, L. Liu, J. Li, and W. Liu, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 1551 (2011).
- 125 G.G. Sotelo, D.H.N. Dias, R. De Andrade, and R.M. Stephan, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 1464 (2011).
- 126 廣田友佳, 忠澤充高, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏, *低温工学* **45**, 298 (2010).
- 127 S. Nishijima, S. Takeda, F. Mishima, Y. Tabata, M. Yamamoto, J. Joh, H. Iseki, Y. Muragaki, A. Sasaki, K. Jun, and N. Saho, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18**, 874 (2008).
- 128 G. Kamei, T. Kobayashi, S. Ohkawa, W. Kongcharoensombat, N. Adachi, K. Takazawa, H. Shibuya, M. Deie, K. Hattori, J.L. Goldberg, and M. Ochi, *Am. J. Sports Med.* **41**, 1 (2013).
- 129 N. Saho, K. Matsuda, and N. Nishijima, *Cryogenics (Guildf.)* **52**, 604 (2012).
- 130 佐保典英, 松田和也, 西嶋規世, *低温工学* **47**, 430 (2012).
- 131 佐保典英, 水守隆司, 西嶋規世, 磯上尚志, 村上雅人, 富田優, *低温工学* **37**, 622 (2002).
- 132 H. Fujishiro, T. Miura, T. Naito, and H. Hayashi, *J. Phys. Conf. Ser.* **234**, 32015 (2010).
- 133 S. Nishijima, Y. Akiyama, F. Mishima, T. Watanabe, T. Yamasaki, S. Nagaya, and S. Fukui, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 3700405 (2013).
- 134 K. Sekiya, H. Kuwahara, Y. Yoshida, S. Igarashi, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, and S. Nishijima, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **24**, 1 (2014).
- 135 Y. Yoshida, K. Sekiya, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, and S. Nishijima, **25**, (2015).
- 136 T. Nakamura, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, and J. Uzawa, *Concepts Magn. Reson. Part B Magn. Reson. Eng.* **31B**, 65 (2007).
- 137 坂井直道, 成木紳也, 手嶋英一, 森田充, 平林泉, 仲村高志, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 内海博明, *低温工学* **46**, 131 (2011).
- 138 仲村高志, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 坂井直道, 成木紳也, 平林泉, 内海博明, *低温工学* **46**, 139 (2011).
- 139 K. Ogawa, T. Nakamura, Y. Terada, K. Kose, and T. Haishi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 3 (2011).
- 140 B. Felder, 都築啓太, 三木基寛, 和泉充, *低温工学* **46**, 89 (2011).
- 141 M. Miki, S. Tokura, H. Hayakawa, H. Inami, M. Kitano, H. Matsuzaki, Y. Kimura, I. Ohtani, E. Morita, H. Ogata, M. Izumi, H. Sugimoto, and T. Ida, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, S494 (2006).
- 142 I. Ohtani, H. Matsuzaki, Y. Kimura, E. Morita, H. Ogata, T. Ida, M. Izumi, M. Miki, and M. Kitano, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, S521 (2006).
- 143 D. Zhou, M. Izumi, M. Miki, B. Felder, T. Ida, and M. Kitano, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 103001 (2012).
- 144 T. Kii, R. Kinjo, N. Kimura, M. Shibata, M. A. Bakr, Y. W. Choi, M. Omer, K. Yoshida, K. Ishida, T. Komai, K. Shimahashi, T. Sonobe, H. Zen, K. Masuda, and H. Ohgaki, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22**, 4100904 (2012).
- 145 H. Fujishiro, D. Furuta, K. Yaegashi, T. Naito, and N. Yoshimoto, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **470**, 1856 (2010).

- 
- 146 岡徹雄, 村谷知樹, 川崎信隆, 福井聡, 小川純, 佐藤孝雄, 寺澤俊久, 低温工学 **52**, 27 (2012).
- 147 T. Naito, T. Sasaki, and H. Fujishiro, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 095012 (2012).
- 148 H. Teshima and M. Morita, *J. Phys. Conf. Ser.* **507**, 12048 (2014).
- 149 P. Schätzle, G. Krabbes, G. Stöver, G. Fuchs, and D. Schläfer, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 69 (1999).
- 150 Z. Deng, M. Miki, B. Felder, K. Tsuzuki, N. Shinohara, S. Hara, T. Uetake, and M. Izumi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **471**, 504 (2011).
- 151 Y.H. Shi, J.H. Durrell, A.R. Dennis, Z. Zhang, W. Zhai, N. Hari Babu, and D.A. Cardwell, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1757 (2013).
- 152 丸山智弘, 東京大学工学部応用化学科 卒業論文 (2001).
- 153 J. Shimoyama, Y. Yokota, M. Shiraki, Y. Sugiura, S. Horii, and K. Kishio, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **848**, FF10.8.1 (2005).
- 154 C.A. Schneider, W.S. Rasband, and K.W. Eliceiri, *Nat. Methods* **9**, 671 (2012).
- 155 M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, and S.J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
- 156 新潟大学工学部化学システム工学科 佐藤・戸田研ウェブサイト  
<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp/chemsoft/x-raysoft/CellRefSoft.html>  
(2016年11月11日アクセス)
- 157 S. Awaji, K. Watanabe, and M. Motokawa, *Proc. 15th International Conference on Magnet Technology*, 1473-1476 (1997).
- 158 D. X. Chen and R. B. Goldfarb, *J. Appl. Phys.* **66**, 2489 (1989).
- 159 G. Fuchs, G. Krabbes, P. Schätzle, S. Gruss, P. Stoye, T. Staiger, K.H. Müller, J. Fink, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1764 (1997).
- 160 N. Sakai, D. Ishihara, K. Inoue, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 698 (2002).
- 161 D. K. Namburi, T. Rajasekharan, and V. Seshubai, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **495**, 55 (2013).
- 162 M. Tomita and M. Murakami, *Nature* **421**, 517 (2003).
- 163 H.-W. Park, K.-B. Kim, K.-W. Lee, I.-H. Kuk, G.-W. Hong, and C.-J. Kim, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 694 (1999).
- 164 K. Tazoe, H. Ikuta, M. Yoshikawa, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka, and U. Mizutani, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **357–360**, 807 (2001).
- 165 H. Fujimoto, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 2933 (2009).
- 166 Y. Kinemura, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, and K. Kishio, *Phys. Procedia* **36**, 568 (2012).
- 167 G. Fuchs, P. Schätzle, G. Krabbes, S. Größ, P. Verges, K.-H. Müller, J. Fink, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2107 (2000).
- 168 J.H. Durrell, A.R. Dennis, J. Jaroszynski, M.D. Ainslie, K.G.B. Palmer, Y.H. Shi, A.M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E.E. Hellstrom, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 82001 (2014).
- 169 M. Thoma, Y.H. Shi, A.R. Dennis, J.H. Durrell, and D.A. Cardwell, *J. Cryst. Growth* **412**, 31 (2015).
- 170 A. Murakami, H. Miyata, R. Hashimoto, K. Katagiri, and a. Iwamoto, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **468**, 1395 (2008).
- 171 A. Murakami, K. Otaka, T. Miura, and A. Iwamoto, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 3107 (2011).
- 172 P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, A.D. Mighell, and A. Santoro, *Phys. C Supercond.* **336**, 279 (2000).
- 173 A. Yamamoto, K. Hirose, Y. Itoh, T. Kakeshita, and S. Tajima, *Phys. C Supercond.* **421**, 1 (2005).

- 
- <sup>174</sup> F.J. Baca, D. Fisher, R.L.S. Emergo, and J.Z. Wu, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 554 (2007).
- <sup>175</sup> J.Z. Wu, R.L.S. Emergo, X. Wang, G. Xu, T.J. Haugan, and P.N. Barnes, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 62506 (2008).
- <sup>176</sup> J.A. Fendrich, W.K. Kwok, J. Giapintzakis, C.J. van der Beek, V.M. Vinokur, S. Fleshler, U. Welp, H.K. Viswanathan, and G.W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1210 (1995).
- <sup>177</sup> R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- <sup>178</sup> S.I. Yoo and R.W. McCallum, *Phys. C Supercond.* **210**, 147 (1993).
- <sup>179</sup> A. Maeda, T. Yabe, and K. Uchikawa, *Jpn. J. Appl. Phys* **26**, L1368 (1987).
- <sup>180</sup> T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1989 (1988).
- <sup>181</sup> K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki, and H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L57 (1988).
- <sup>182</sup> H. Kaku, J. Shimoyama, T. Akasaka, H. Ogino, K. Kishio, and T. Taneda, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 2745 (2011).
- <sup>183</sup> S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1000 (1994).
- <sup>184</sup> S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 633 (1994).
- <sup>185</sup> T. Egi, J.G. Wen, K. Kuroda, H. Unoki, and N. Koshizuka, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2406 (1995).
- <sup>186</sup> Y. Ishii, Y. Yamazaki, T. Akasaka, H. Ogino, S. Horii, J. Shimoyama, and K. Kishio, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 3487 (2009).
- <sup>187</sup> R.G. Kulkarni, R.L. Raibagkar, G.K. Bichile, I.A. Shaikh, J.A. Bhalodia, G.J. Baldha, and D.G. Kuberkar, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 678 (1993).
- <sup>188</sup> D.N. Matthews, J.W. Cochrane, and G.J. Russell, *Phys. C Supercond.* **249**, 255 (1995).
- <sup>189</sup> P. Schätzle, W. Bieger, U. Wiesner, P. Verges, and G. Krabbes, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 869 (1996).
- <sup>190</sup> T. Saitoh, K. Segawa, K. Kamada, N. Sakai, T. Segawa, S.I. Yoo, and M. Murakami, *Phys. C Supercond.* **288**, 141 (1997).
- <sup>191</sup> X. Yao, E. Goodilin, H. Sato, and Y. Shiohara, *Appl. Supercond.* **5**, 11 (1997).
- <sup>192</sup> H. Wu, K.W. Dennis, M.J. Kramer, and R.W. McCallum, *Appl. Supercond.* **6**, 87 (1998).
- <sup>193</sup> D. Zhou, B. Li, S. Hara, K. Xu, K. Tsuzuki, M. Miki, B. Felder, and M. Izumi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, (2013).
- <sup>194</sup> M. Muralidhar, N. Sakai, N. Chikumoto, M. Jirsa, T. Machi, M. Nishiyama, Y.S. Wu, and M. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237001 (2002).
- <sup>195</sup> D. K. Balkin and P. J. McGinn, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 72 (1994).
- <sup>196</sup> E. Yanagisawa, S. Kondoh, J. Shimoyama, J. Kase, T. Matsubara, and T. Morimoto, *MRS Proc.* **169** 275 (1989).
- <sup>197</sup> U. Geiser, L. C. Porter, H. H. Wang, T. A. Allen, and J. M. Williams, *J. Solid State* **73**, 243 (1988).
- <sup>198</sup> W. Kim, G. Shim, D. Jang, C. Suh, W. Shin, and K. No, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 999 (1994).
- <sup>199</sup> T. Nishizaki, T. Naito, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **58**, 169 (1998).
- <sup>200</sup> M. Murakami, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **185–189**, 321 (1991).
- <sup>201</sup> Y. Nakamura, A. Endo, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11**, 1094 (1996).
- <sup>202</sup> M. J. Cima, K. Rigby, M. C. Flemings, J. S. Haggerty, S. Honjo, H. Shen, and T. M. Sung, *Proc. Int. Workshop on Superconductivity, ISTECS-MRS*, 55 (1995).
- <sup>203</sup> A. Endo, H.S. Chauhan, T. Egi, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11**, 795 (1996).
- <sup>204</sup> W. Zhai, Y.H. Shi, J.H. Durrell, A.R. Dennis, N. a Rutter, S.C. Troughton, S.C. Speller, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 125021 (2013).

- 205 T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **8**, 1240 (1993).
- 206 P.W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **38**, 231 (1985).
- 207 T. Izumi, S. Nomoto, J. Maeda, T. Umeda, and Y. Shiohara, *Mater. Trans.* **42**, 227 (2001).
- 208 N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, *Phys. C Supercond.* **177**, 101 (1991).
- 209 M. Yoshida, N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, *Phys. C Supercond.* **185–189**, 2409 (1991).
- 210 P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, L. Tan, C. Varanasi, and S. Sengupta, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 120 (1991).
- 211 C.-J. Kim, K.-B. Kim, G.-W. Hong, D.-Y. Won, B.-H. Kim, C.-T. Kim, H.-C. Moon, and D.-S. Suhr, *J. Mater. Res.* **7**, 2349 (1992).
- 212 S. Nariki, S.J. Seo, N. Sakai, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 778 (2000).
- 213 T. Nakashima, T. Maruyama, M. Honzumi, S. Horii, J. Shimoyama, and K. Kishio, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **15**, 3176 (2005).
- 214 S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami, and I. Hirabayashi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **412–414**, 557 (2004).
- 215 S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami, and I. Hirabayashi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **439**, 62 (2006).
- 216 C. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada, and Y. Shiohara, *Z. Phys. B* **96**, 207 (1994).
- 217 Y. Shiohara, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* **45**, 109 (1998).
- 218 S. Nariki, M. Matsui, N. Sakai, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 308 (2002).
- 219 佐々木慎一, *高エネルギー加速器セミナー OHO テキスト IV*, (高エネルギー加速器研究機構, 2011).
- 220 工藤久明, *原子力教科書 放射線利用*, (オーム社, 2011).
- 221 石野葉, 蔵元英一, 曾根田直樹, *プラズマ・核融合学会誌* **84**, 258 (2008).
- 222 N. Feather, *Phys. Rev.* **35**, 1559 (1930).
- 223 L. Katz and A.S. Penfold, *Rev. Mod. Phys.* **24**, 28 (1952).
- 224 石野葉, *照射損傷 原子力工学シリーズ8*, (東京大学出版会, 1979).
- 225 M.T. Robinson, *J. Nucl. Mater.* **216**, 1 (1994).
- 226 W.A. McKinley and H. Feshbach, *Phys. Rev.* **74**, 1759 (1948).
- 227 筑本知子, *低温工学* **34**, 556 (1999).
- 228 L. Civale, A.D. Marwick, T.K. Worthington, M.A. Kirk, J.R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J.R. Clem, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991).
- 229 V. Hardy, D. Groult, M. Hervieu, J. Provost, B. Raveau, and S. Bouffard, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **54**, 472 (1991).
- 230 V. Hardy, A. Ruyter, A. Wahl, A. Maignan, D. Groult, J. Provost, C. Simon, and H. Noël, *Phys. C Supercond.* **257**, 16 (1996).
- 231 E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minetti, and R. Cherubini, *J. Appl. Phys.* **82**, 6122 (1997).
- 232 L. Civale, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A11 (1997).
- 233 R. Weinstein, Y. Ren, J. Liu, I.G. Chen, R. Sawh, V. Obot, and C. Foster, in *Advances in Superconductivity VI: Proc. of 6th ISS'93*, edited by T. Fujita and Y. Shiohara (Springer Japan, 1994), Vol. 2, p.855.
- 234 L. Civale, A. D. Marwick, M. W. McElfresh, T. K. Worthington, A. P. Malozemoff, F. H. Holtzberg, J. R. Thompson, and M. A. Kirk, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1164 (1990).
- 235 R. Kinjo, T. Kii, M. Shibata, M. A. Bakr, Y. W. Choi, M. Omer, K. Yoshida, H. Negm, N. Kimura, K. Ishida, H. Imon, T. Komai, K. Shimahashi, H. Zen, T. Sonobe, K. Masuda, K. Nagasaki, and H. Ohsaki, *Phys. C Supercond.* **484**, 117 (2013).
- 236 J. Giapintzakis, W.C. Lee, J.P. Rice, D.M. Ginsberg, I.M. Robertson, R. Wheeler, M.A. Kirk, and M.-O. Ruault, *Phys. Rev. B* **45**, 10677 (1992).

- 
- 237 R. Rangel, D.H. Galván, G. a Hirata, E. Adem, F. Morales, and M.B. Maple, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 264 (1999).
- 238 G.H. Kinchin and R.S. Pease, *Reports Prog. Phys.* **18**, 301 (1955).
- 239 A. Goyal, P.D. Funkenbusch, D.M. Kroeger, and S.J. Burns, *J. Appl. Phys.* **71**, 2363 (1992).
- 240 P. Diko, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, R45 (2004).
- 241 H. Fujishiro and S. Kohayashi, *IEEE Trans. Appiled Supercond.* **12**, 1124 (2002).
- 242 S. Haseyama, S. Kohayashi, M. Satoh, H. Miyairi, H. Nakase, and S. Nagaya, in *Advances in Superconductivity X: Proc. of ISS'97*, edited by K. Osamura and Izumi Hirabayashi (Springer Science & Business Media, 1997), Vol. 2, p.653.
- 243 T. Nakashima, Y. Ishii, T. Katayama, H. Ogino, S. Horii, J. Shimoyama, and K. Kishio, *J. Phys. Conf. Ser.* **97**, 12007 (2008).
- 244 中島隆芳, 東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 学位論文 (2008).
- 245 P. Diko, V. Antal, M. Kaňuchová, M. Jirsa, and K. Jurek, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **470**, 155 (2010).
- 246 Y. Ishii, Y. Yamazaki, T. Nakashima, H. Ogino, J. ichi Shimoyama, S. Horii, and K. Kishio, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **151**, 69 (2008).
- 247 G. Krabbes, T. Hopfinger, C. Wende, P. Diko, and G. Fuchs, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 665 (2002).
- 248 D. Cahen, Z. Moisi, and M. Schwartz, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1581 (1987).
- 249 C. Zhang, A. Kulpa, and A.C.D. Chaklader, *Phys. C Supercond.* **252**, 67 (1995).
- 250 C.H. Kao, Y.S. Shiue, S.R. Sheen, and M.K. Wu, *Phys. C Supercond.* **205**, 186 (1993).
- 251 N. Hari Babu, Y.H. Shi, K. Iida, and D.A. Cardwell, *Nat. Mater.* **4**, 476 (2005).
- 252 Y.H. Shi, a R. Dennis, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 35014 (2015).
- 253 D.K. Namburi, Y.H. Shi, W. Zhai, A.R. Dennis, J.H. Durrell, and D.A. Cardwell, *Cryst. Growth Des.* **15**, 1472 (2015).
- 254 D.K. Namburi, Y.H. Shi, K.G. Palmer, A.R. Dennis, J.H. Durrell, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 34007 (2016).
- 255 J.C.L. Chow, W. Lo, H.-T. Leung, C.D. Dewhurst, and D.A. Cardwell, *Mater. Sci. Eng. B* **53**, 79 (1998).
- 256 K.X. Xu, X.D. Wu, and J.H. Qiu, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 969 (2007).
- 257 W. Zhai, Y.H. Shi, J.H. Durrell, A.R. Dennis, and D.A. Cardwell, *Cryst. Growth Des.* **14**, 6367 (2014).
- 258 W. Zhai, Y.H. Shi, J.H. Durrell, A.R. Dennis, Z. Zhang, and D.A. Cardwell, *Cryst. Growth Des.* **15**, 907 (2015).
- 259 森田充, 手嶋英一, 平野芳生, 新日鉄技報 **383**, 16 (2005).
- 260 A. Murakami, H. Teshima, M. Morita, and A. Iwamoto, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **496**, 44 (2014).
- 261 A. Hu, H. Zhou, S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami, and I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 545 (2004).
- 262 N. Hari Babu, K. Iida, Y.H. Shi, and D.A. Cardwell, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1 (2005).
- 263 Y.H. Shi, M. Desmedt, J.H. Durrell, a R. Dennis, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 95012 (2013).
- 264 B. Li, D. Zhou, K. Xu, K. Tsuzuki, J. Zhang, and M. Izumi, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **496**, 28 (2013).
- 265 R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. Van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak, and G.P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).
- 266 U. Welp, W. Kwok, G. Crabtree, K. Vandervoort, and J. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1908 (1989).
- 267 W. Ting, T. Egi, K. Kuroda, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 770 (1997).

---

## 発表状況

### 論文発表 (査読有)

1. Y. Setoyama, J. Shimoyama, S. Yamaki, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio and S. Awaji, “Systematic change of flux pinning in (Dy,RE)<sub>123</sub> and (Y,RE)<sub>123</sub> melt-solidified bulks with unit cell orthorhombicity”, *Superconductor Science and Technology* **28** 1 (2015) 015014.
2. Y. Setoyama, J. Shimoyama, H. Ogino and K. Kishio, “Improved Superconducting Properties of YBCO Melt-Solidified Bulks by Addition of Ba–Cu–O–Cl”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **26** 3 (2016) 7200304.
3. Y. Setoyama, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, S. Awaji, K. Kon, N. Ichikawa, S. Inamori, K. Naito, “Effects of densification of precursor pellets on microstructures and critical current properties of YBCO melt-textured bulks”, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **531** (2016) 79-84.
4. Y. Setoyama, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, K. Murakami and T. Terai, “Potential for improvement of pinning properties for REBCO melt-textured bulks by high energy electron irradiation”, *Physica C: Superconductivity and its Applications* (submitted).

### 国際学会発表 (ポスター発表、査読有)

1. Y. Setoyama, J. Shimoyama, S. Yamaki, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio and S. Awaji, “Intrinsic effects of RE-mixing on critical current properties of RE<sub>123</sub> melt-solidified bulks”, 27th International Symposium on Superconductivity, PCP-43, Nov. 2014, Tokyo, Japan.
2. Y. Setoyama, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, K. Kon and N. Ichikawa, “Effects of particle size of starting Y<sub>123</sub> powder and CIP on  $J_c$  properties of YBCO melt-solidified bulks”, 9th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials, G04P, Sep. 2015, Liege, Belgium.
3. Y. Setoyama, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio and S. Awaji, “Systematic changes of flux pinning properties and microstructures observed in RE-mixed RE<sub>123</sub> melt-solidified bulks”, 12th European Conference on Applied Superconductivity, 3A-M-P-04.08, Sep. 2015, Lyon, France.
4. Y. Setoyama, H. Ogino, K. Kishio, S. Awaji and J. Shimoyama, “Critical current properties and determining factor of RE<sub>211</sub> particle size of RE-mixed REBCO melt-solidified bulks”, Applied Superconductivity Conference 2016, 2MPo2C-07 [164], Sep. 2016, Denver, USA.

## 国内学会発表（口頭発表、査読無）

1. 瀬戸山結衣, 山木修, 下山淳一, 山本明保, 荻野拓, 岸尾光二, 水戸瀬智久, 淡路智, “RE 混合手法による RE123 溶融凝固バルクの RE/Ba 固溶制御”, 第 89 回低温工学・超電導学会研究発表会, 3C-a02, 2014 年 5 月, 東京.
2. 瀬戸山結衣, “化学組成制御による RE123 溶融凝固バルクの高機能化”, 第 13 回高温超伝導バルク材「夏の学校」, 2014 年 8 月, 安比. (依頼講演)
3. 瀬戸山結衣, 下山淳一, 山木修, 山本明保, 荻野拓, 岸尾光二, 今康一, 市川直樹, “RE123 溶融凝固バルクの臨界電流特性に対する原料粒径と CIP 成型の効果”, 第 90 回低温工学・超電導学会研究発表会, 1C-p08, 2014 年 11 月, 福島.
4. 瀬戸山結衣, 荻野拓, 岸尾光二, 下山淳一, “RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクにおける RE211 析出物のサイズの決定因子”, 第 92 回低温工学・超電導学会研究発表会, 1C-p03, 2015 年 12 月, 姫路.
5. 瀬戸山結衣, “化学組成制御による RE 系超伝導バルク材料の高機能化”, 大阪府立大学工学部マテリアル工学科特別講義, 2015 年 12 月, 堺. (依頼講演)
6. 瀬戸山結衣, 松本和也, 岸尾光二, 佐藤巧望, 下山淳一, “Ag 添加 RE 混合 REBCO 溶融凝固バルクの臨界電流特性”, 第 93 回低温工学・超電導学会研究発表会, 1C-p02, 2016 年 5 月, 東京.
7. 瀬戸山結衣, “RE 混合による REBCO 溶融凝固バルクの臨界電流特性制御”, 第 15 回高温超伝導バルク材「夏の学校」, 2016 年 8 月, 網張温泉. (依頼講演)

## 受賞

1. 平成 26 年度優良発表賞, 低温工学・超電導学会, 2014 年 5 月
2. 平成 25 年優秀論文発表賞 (基礎・材料・共通部門表彰), 電気学会, 2014 年 8 月

## アウトリーチ活動

1. SEG 夏期特別ゼミナール「研究の最前線にせまる！」にて講演 (中高生対象), “超伝導の研究～電気抵抗ゼロで世界を救う！～”, 2014 年 7 月 26 日, 科学的教育グループ エスイージー
2. 低温工学・超電導学会主催市民公開講演会 「超電導の世界」への出展, “浮いてまわる地球儀”, “かわいい忍者たち”, 2014 年 11 月 8 日, 福島市こむこむ館  
2015 年 12 月 5 日, バンドー神戸青少年科学館
3. 「サイエンスコミュニケーター養成実践講座受講生によるディスカバリートーク」にて講演  
“正義のヒーロー!?超伝導!!”, 2015 年 8 月 17 日 国立科学博物館

---

## 謝辞

本論文は東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程在学中の研究をまとめたものです。研究を遂行するにあたり、多くの御指導と御鞭撻を賜りました岸尾光二教授、下山淳一准教授(現・青山学院大学理工学部 教授)に心より感謝申し上げます。数多の場面で御指導を戴いた荻野拓講師(産業技術総合研究所 主任研究員兼任)・山本明保助教(現・東京農工大学物理システム工学科 准教授)、研究室生活を支えていただいた秘書の渡邊彩子さんにも御礼申し上げます。

また御多忙の折、本論文の内容を詳しく御検討くださり、有益な御指導と御教示を賜りました東京大学大学院工学系研究科 藤岡洋教授、同 山口和也教授、東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科 和泉充教授に深く感謝の意を表します。

本論文の研究の一部は以下の方々にもご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。新日鐵住金株式会社先端技術研究所 手嶋英一博士、成木紳也博士、森田充博士 (共同研究を通じた測定委託や議論について) / 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構超高压電子顕微鏡室 綱川英男氏、伊藤俊男氏、大塚滋氏、師山富雄氏 (TEM・SEM 利用時の御指導及び試料準備について) / 青山学院大学理工学部附置分析センター 中村新一技術主幹、富本晃吉助手 (TEM・EPMA 利用時の御指導及び試料準備について) / 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 淡路智教授 (無冷媒超伝導マグネット及び VSM 利用時の御指導について) / 内藤恭吾氏、稲森聡氏、市川直樹氏、今康一氏をはじめとする TEP 株式会社の皆様 (粉末の提供及び粒度分布測定及び CIP 成形について) / 岩手大学理工学部 藤代博之教授、内藤智之准教授をはじめとする高温超電導バルク材「夏の学校」の皆様 (講演機会の御提供や議論について) / 東京大学大学院工学系研究科 寺井隆幸教授、村上健太助教 (LINAC 装置の利用と照射損傷についての御指導について) / 京都大学エネルギー理工学研究所 紀井俊輝准教授 (資料御送付や議論について) / 鉄道総合技術研究所 富田優博士、石原篤氏、赤坂友幸氏 (捕捉磁場測定装置利用時の御指導について) / David A. Cardwell 教授、Yunhua Shi 博士、Anthony R. Dennis 博士をはじめとする Cambridge 大学 Bulk Superconductivity Group の皆様 (2015 年 4-6 月の滞在中の御指導について)

東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム MERIT には、奨励金による経済的支援や、主体性獲得にむけたコースワークへの参加の機会をいただきました。また本研究の一部は JSPS 科研費 16J02311 の助成を受けたものです。微細組織観察の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム(プロジェクト番号 12024046)の支援を受けて実施されました。磁化測定の一部は東北大学金属材料研究所における共同研究(プロジェクト番号 15H0047)によるものです。

東京大学工学部応用化学科岸尾研究室および外研先の青山学院大学理工学部物理・数理学科下山研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました。学部時代から 6 年間励まし合ってきた同期の元木貴則氏(現・青山学院大学理工学部 助手)に特に感謝申し上げます。

最後に、私の研究生生活のために多くの配慮をくれた家族に心から感謝いたします。

2017 年 2 月 瀬戸山 結衣