

人工ピン入りイットリウム系超電導線材

先端技術総合研究所 吉田 朋¹・武藤 翔吾¹・平田 渉¹・足立 泰¹・藤田 真司¹
五十嵐 光則¹・柿本 一臣²・飯島 康裕³・直江 邦浩⁴
国立大学法人東北大学 淡路 智⁵

Yttrium-based Coated Conductors Doped Artificial Pinning Centers

T. Yoshida, S. Muto, W. Hirata, Y. Adachi, S. Fujita, M. Igarashi, K. Kakimoto,
Y. Iijima, K. Naoe, and S. Awaji

イットリウム (Y) 系超電導線材はヘリウムレスの超電導材料として知られており, MRIや加速器といった, 磁場中で高い臨界電流を流すことが必要とされるさまざまな機器への応用が期待されている. 今回, 磁場中の臨界電流を改善することが知られている人工ピンを導入したY系超電導線材をホットウォールPLD方式を用いて作製したので, その概要について報告する.

Yttrium(Y)-based coated conductors (CCs) are known as helium-less materials and are expected from many applications such as MRIs and accelerators, which are needed to apply high critical currents (I_c). In this work, we fabricated Y-based CCs doped artificial pinning centers, which are known to improve in-field I_c , with uniform high in-field I_c by Hot-Wall heating PLD system.

1. ま え が き

1.1 イットリウム (Y) 系超電導線材

Y系超電導線材とは化学式REBa₂Cu₃O_y (REBCO, REはY, Gd, Eu, Smといった希土類元素) で表される超電導薄膜を有する線材の総称であり, 高温・高磁場領域において従来の金属系超電導線材, ビスマス系超電導線材と比べ高い臨界電流密度 (J_c) 特性を発現するため, 次世代の超電導材料として注目を集めている.

図1に当社で製造するY系超電導線材の構造を示す. Niを主成分とするHastelloy™金属基板上に中間層, 超電導層, 保護層, 安定化層を順番に積層させており, 最後にポリイミド樹脂を巻くことにより絶縁を施している. Y系超電導線材は高い J_c 特性を示すことに加え, 曲げ, 引張といった機械的強度にも優れている. また, 長手方向の J_c 特性分布が非常に均一であり, 当社では2011年に800 m超のY系長尺超電導線材の作製に成功している¹⁾.

1.2 人工ピン入りY系超電導線材

MRIや加速器といった磁場中で高い臨界電流 (I_c) を流すことを必要とされる機器への応用を目指すにあたって,

磁場中 J_c 特性のさらなる向上が不可欠である. 磁場中 J_c 特性の向上には, 超電導層内にBaZrO₃ (BZO), BaSnO₃ (BSO) もしくはBaHfO₃ (BHO) ナノロッドに代表される磁束の動きを抑制するピン止め点の導入が有効である. とりわけBHO添加膜は, BZOやBSO添加膜と比べ超電導層を厚膜化しても磁場中 J_c 特性の低下が小さいという特長があり, BHOを添加したGdBa₂Cu₃O_y (GdBCO) 膜に関しては, 超電導膜厚を2.9 μmまで増大させても, $J_c \sim 0.3 \text{ MA/cm}^2$ (@77 K, 3 T) という高い値を維持できる

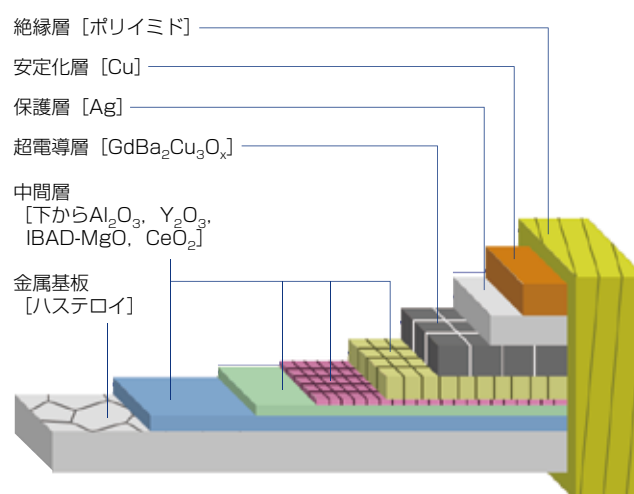


図1 イットリウム系超電導線材の構造
Fig. 1. The structure of Y-based coated conductor.

1 エネルギー技術研究部
2 エネルギー技術研究部 首席研究員 (工学博士)
3 エネルギー技術研究部 次長 (工学博士)
4 エネルギー技術研究部 部長
5 国立大学法人東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター教授

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
臨界温度	Critical temperature, T_c	超電導状態を維持できる上限の温度。
臨界電流	Critical current, I_c	超電導状態で流し得る最大の電流値を臨界電流 (I_c) といひ、電流値は温度、磁場に依存する。
臨界電流密度	Critical current density, J_c	臨界電流 (I_c) を超電導体の断面積で除したもの。
イットリウム系超電導線材	Y-based coated conductor	超電導層にイットリウム (Y) やガドリニウム (Gd) など希土類系元素を含む酸化物超電導体で、希土類系を総称して RE (Rare Earth, レアアース) 系とも呼ぶ。他の高温超電導に比べて 30 K 以上の比較的高い温度領域の磁場中の臨界電流 (I_c) が高い特徴がある。
IBAD法	Ion Beam Assisted Deposition	イットリウム系線材を作製するキーとなる技術で、超電導特性を左右する結晶配向性を金属テープ上にて高度に制御する手法であり、金属テープと超電導体の間の中間層の作製に適用される。日米欧で基本特許をフジクラが取得した技術であり、高特性の Y 系線材の多くにこの IBAD 法が用いられている。
PLD法	Pulsed Laser Deposition	イットリウム系超電導層の作製に使われる手法で、エキシマレーザを用いて紫外パルス光を真空中の超電導体に集光して超電導膜の蒸着を行う方法。
巨視的ピン止め力密度	Flux pinning force, F_p	臨界電流密度 (J_c) を外部印加磁場 (B) で乗じたもの。単位体積あたりの全体のピン止め力を表す。
J_c - B - θ	J_c - B - θ Angular dependence of J_c at certain B	ある外部印加磁場 (B) における臨界電流密度 (J_c) を磁場の角度を変化させて測定したときの J_c カーブのこと。人工ピン角度のばらつき具合によって J_c カーブの形状が変化する。
透過電子顕微鏡	Transmission Electron Microscope, TEM	観察対象に電子線を当て、透過してきた電子線の強弱から観察対象内の電子透過率の空間分布を観察するタイプの電子顕微鏡のこと。
マッチング磁場	Matching field	量子化磁束の格子間隔と人工ピンの間隔が一致する磁場。効率良く磁束ピンニングが出来ると考えられている。

ことが報告されている²⁾。また、REをGdからEuに変更することによって磁場中 J_c 特性がさらに向上することが報告されており、BHOを添加したEuBa₂Cu₃O_y (EuBCO) 膜に関して、超電導膜厚 3.6 μm において、 $J_c \sim 0.4 \text{ MA/cm}^2$ (@77 K, 3 T) という極めて高い値が得られている³⁾。

過去にわれわれは、当社独自の技術であるホットウォールPLD方式を用いて、高い磁場中 J_c 特性が期待される種々の人工ピン入りY系超電導線材の作製を試みている^{4),5),6)}。今回はこれらの過去の結果を踏まえ、種々の人工ピン入りY系超電導線材の磁場中 J_c 特性を比較した結果について報告する。

2. ホットウォールPLD方式を用いた人工ピン入り線材とその磁場中特性

2.1 ホットウォールPLD方式

当社では、独自開発したIBAD/PLD法を用いて、高品質な長尺Y系超電導線材を製造している。特にPLD工程には、高度な温度均一性を実現したホットウォールPLD方式を採用している。図2にホットウォールPLD方式の

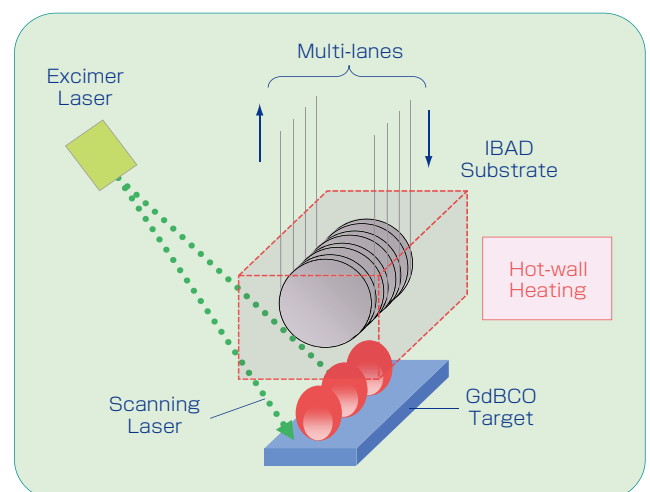


図2 ホットウォールPLD方式の概略図
Fig. 2. The schematic of Hot-Wall heating PLD system.

概略図を示す。超電導薄膜を成長させる領域全体を電気炉のように断熱的に囲っており、大面積領域で極めて安定した温度環境を再現しているため、均質な超電導薄膜を高速レートで成膜できる。

2. 2 サンプル諸元

表 1 に人工ピン入りサンプル (GdHf, GdZr, EuHf, GdHf2, EuHf2) の諸元を示す。比較対象として、人工ピン無しサンプルの長尺量産品 (Pure) を示してある。RE

表 1 ホットウォールPLD方式で作製したサンプルの諸元
Table 1. Specifications of the samples by Hot-Wall heating PLD system.

Index	RE	ピン種 添加量	成膜条件 (*2)	条長[m]	T_c (offset) [K]	膜厚 [μm]	I_c (77.3 K, s.f.) [A/cm]	I_c (30 K, 2 T) [A/cm]
GdHf	Gd	BaHfO ₃ 3.5 mol %	B	10	90.9	1.0	242	989
GdZr	Gd	BaZrO ₃ 5.0 mol %	B	10	91.2	1.1	274	1050
EuHf	Eu	BaHfO ₃ 3.5 mol %	B	10	92.0	1.1	250	1134
GdHf2	Gd	BaHfO ₃ 3.5 mol %	C	50	90.4	1.3	267	1057
EuHf2	Eu	BaHfO ₃ 3.5 mol %	C	300	92.5	2.6	492	1863
Pure(*1)	Gd	-	A	330	92.5	1.9	525	1063

(*1) 長尺量産品。比較対象として一緒の表に載せた。

(*2) 成膜条件は以下のとおり。

A: 人工ピン無し長尺量産条件。

B: 30 K, 2 Tの J_c で最適化した人工ピン条件。

C: 高スループット人工ピン条件。

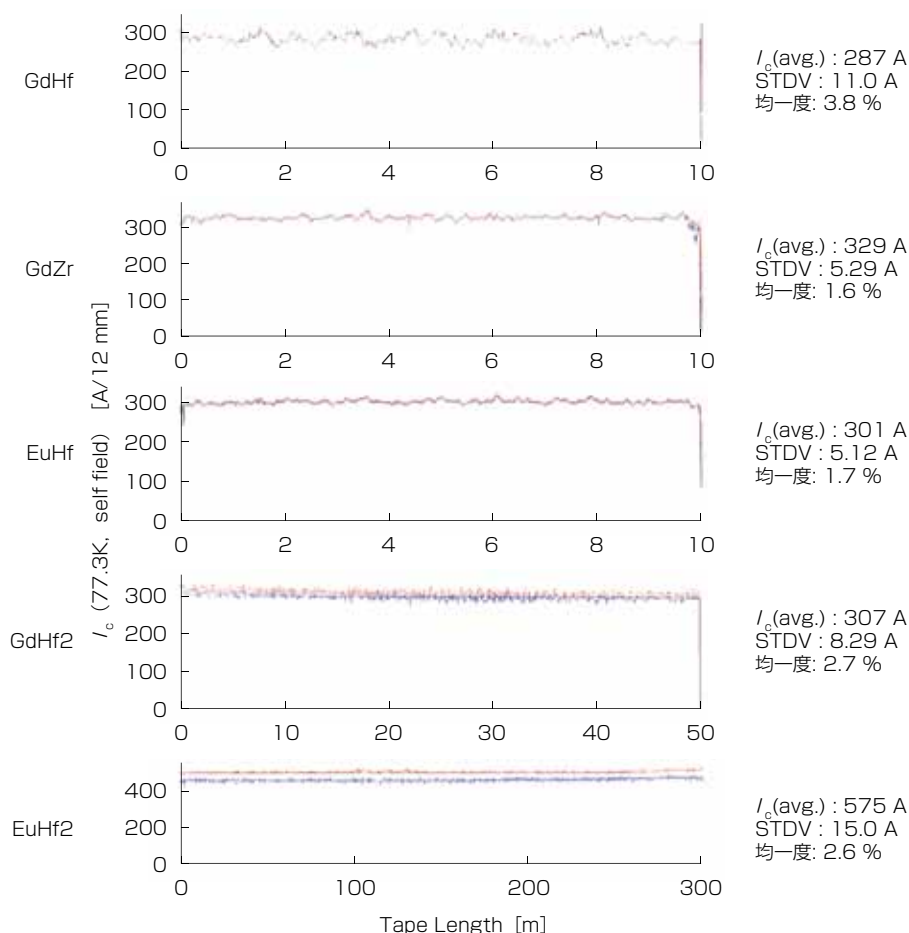


図3 ホットウォールPLD方式で作製したサンプルの長手 I_c 均一性 (77.3 K, self field)
Fig. 3. The I_c uniformity of the samples at 77.3 K in a self field by Hot-Wall heating PLD system.

はGd, Euの2種類を選択した. 人工ピンの種類(ピン種)はBHO, BZOの2種類を選択した. 人工ピンのドーピング量は飛田らが過去に報告している最適ドーピング量を選択した²⁾. 成膜条件は, 現在量産している人工ピン無し長尺条件をA, 30 K, 2 Tの J_c で最適化した人工ピン入り条件をB, 高スループット人工ピン入り条件をCとした. 成膜

レートは, 条件Aでは 40 nm/secを超えており, 条件Bでは 5-6 nm/sec, そして条件Cでは 20-30 nm/secであった. また, 各サンプルの条長, T_c (offset) 値, 超電導膜厚および I_c 値 (77.3 K, self field (s.f.) および 30 K, 2 T) を併記した.

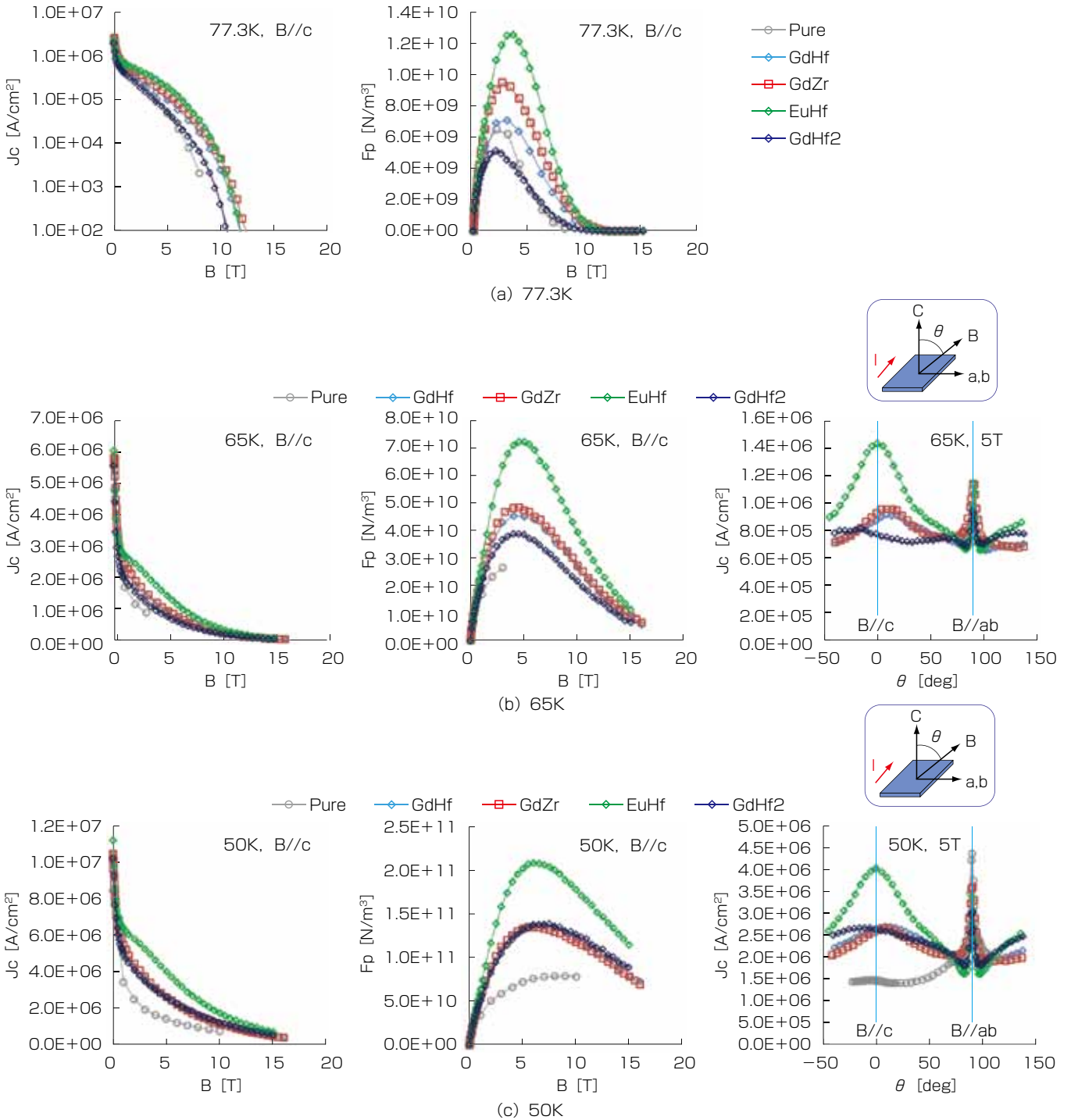


図4 (a)-(c) ホットウォールPLD方式で作製したサンプルの磁場中特性 (77.3 ~ 4.2 K)
 Fig. 4. (a)-(c) In-field characteristics of the samples by Hot-Wall heating PLD system (77.3 ~ 4.2 K).

2. 3 磁場中 J_c 測定方法

線材端部から測定サンプルをそれぞれ切り出し、フォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより30 μm 程度 \times 1 mm長のマイクロブリッジを形成した。プローブに取付けた測定サンプルを超電導マグネットに挿入し、ヘリウムガスにより雰囲気温度を77.3 Kから

4.2 Kに冷却したのち、外部磁場を0-18 T印加して四端子通電法により I - V 測定を行った。四端子通電法のクライテリアは1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ とした。 J_c - B - θ の磁場印加角度は180°回転させた。測定は東北大学金属材料研究所・強磁場超伝導材料研究センターのご協力を得て実施した。

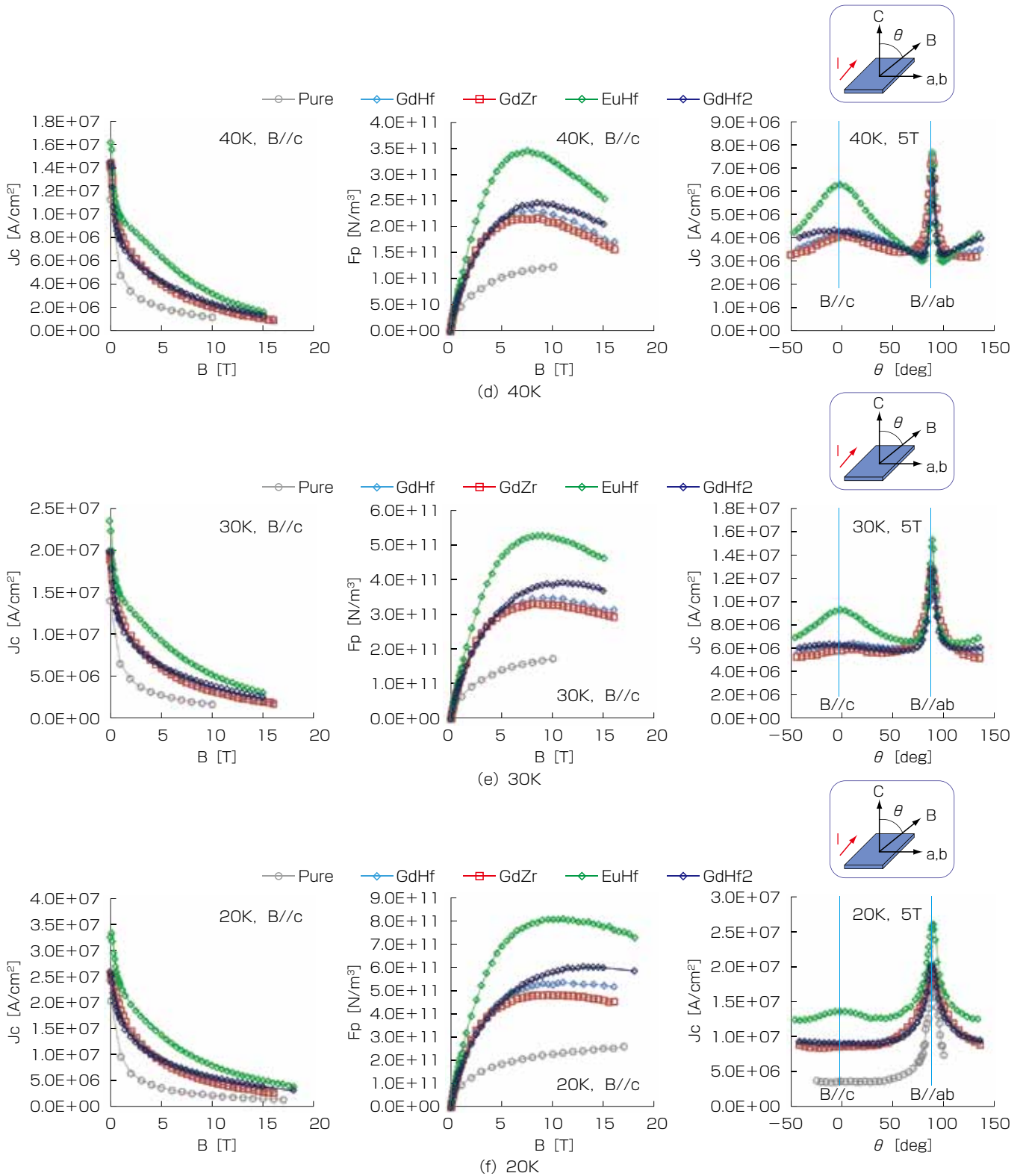


図4 (d)-(f) ホットウォールPLD方式で作製したサンプルの磁場中特性 (77.3 ~ 4.2 K)
 Fig. 4. (d)-(f) In-field characteristics of the samples by Hot-Wall heating PLD system (77.3 ~ 4.2 K).

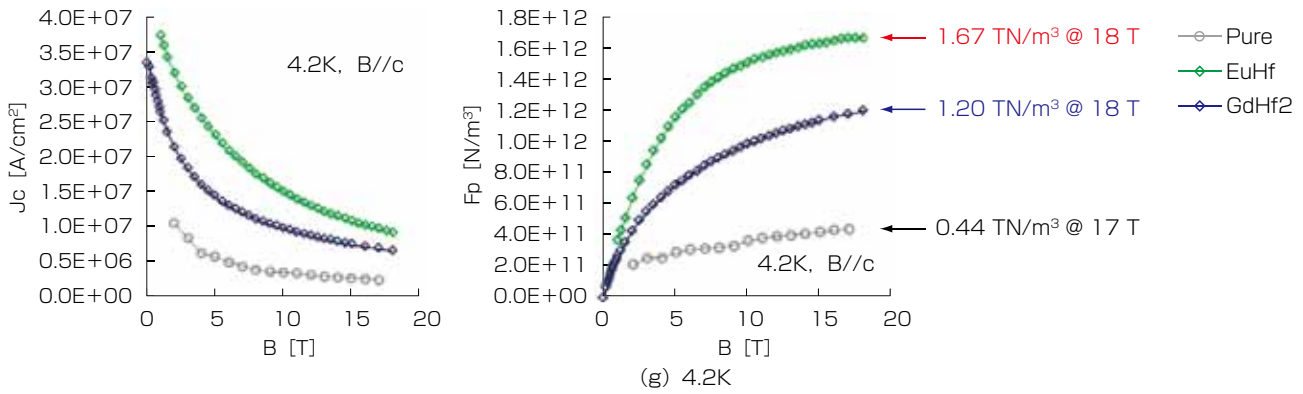


図4 (g) ホットウォールPLD方式で作製したサンプルの磁場中特性 (77.3 ~ 4.2 K)
 Fig. 4. (g) In-field characteristics of the samples by Hot-Wall heating PLD system (77.3 ~ 4.2 K).

2. 4 長手 I_c 均一性

図 3 に今回作製した人工ピン入りサンプル (GdHf, GdZr, EuHf, GdHf2, EuHf2) の長手 I_c 均一性 (77.3 K, s.f.) の結果を示す。サンプル条長は表 1 に示したとおり 10-300 m である。均一度は長手方向 I_c の標準偏差 (STDV) を平均 I_c で除することにより定義した。人工ピン入り線材の均一度はすべてのサンプルにおいて 4 % 以下という低い値が得られている。特に、サンプル条長が 300 m である EuHf2 においても、均一度 2.6 % という非常に低い値が得られている。これは、過去に報告した人工ピン無し線材の均一度 (2 % 前後) と比べてもほとんど遜色なく、非常に高い均一性が得られていることがわかる¹⁾。

2. 5 磁場中 J_c , F_p , J_c - B - θ 結果

図 4 (a)-(g) に各雰囲気温度 ((a) 77.3 K, (b) 65 K, (c) 50 K, (d) 40 K, (e) 30 K, (f) 20 K, (g) 4.2 K) における磁場中 J_c , F_p , J_c - B - θ の結果を示す。サンプルは、Pure, GdHf, GdZr, EuHf, GdHf2 の 5 サンプルを測定した。 J_c - B - θ は外部磁場を 5 T 印加して雰囲気温度 20-65 K の温度領域において測定した。その結果、RE, ピン種, 成膜条件により磁場中特性が大きく異なることがわかった。以下にそれぞれの雰囲気温度における測定結果の傾向を示す。

まず、雰囲気温度 77.3 K および 65 K の測定結果を図 4 (a), (b) にそれぞれ示す。この温度領域では、 J_c - B - θ の $B//ab$ 付近以外の条件において、EuHf, GdZr, GdHf, GdHf2, Pure の順に磁場中特性が高かった。

次に、雰囲気温度 50 K および 40 K の測定結果を図 4 (c), (d) にそれぞれ示す。この温度領域では、GdZr, GdHf, GdHf2 の磁場中特性がほぼ同程度であり、EuHf とは明らかに違う挙動を示した。 J_c - B - θ の結果より、EuHf は Gd 系サンプルと異なり、 $B//c$ では高いピークを示しているが $B//ab$ 付近では低いピークを示していた。

さらに、雰囲気温度 30 K および 20 K の測定結果を図 4 (e), (f) にそれぞれ示す。この温度領域では、5 T 以上では EuHf, GdHf2, GdHf, GdZr, Pure の順に磁場中特性が高く、Gd 系に関しては雰囲気温度 77.3 K および 65 K

の測定結果とは逆の結果となっている。 J_c - B - θ の結果より、雰囲気温度 50 K および 40 K の測定結果と比較して、 $B//c$ のピークは低い一方で $B//ab$ のピークは高いまま維持し、すべての人工ピン入りサンプルにおいて全角度領域で Pure を大きく上回る結果となった。

最後に雰囲気温度 4.2 K の測定結果を図 4 (g) に示す。EuHf の $F_{p,max}$ は外部印加磁場 18 T で 1.67 TN/m³ という高い数値を記録した。

2. 6 微細組織観察結果

図 5 にホットウォールPLD方式で作製した EuHf サンプルの平面 (Plan-view) および断面 (Cross-sectional) TEM 像を示す。BHO ナノロッドは平面 TEM 像では黒い点状に見えており、断面 TEM 像では斜め方向に黒い線状に途切れ途切れで見えている。BHO ナノロッドを取り囲む灰色のマトリックスは EuBCO である。また、断面 TEM 像で横方向に黒い線状に伸びて見えているものは積層欠陥であり、縦方向に黒い線状に伸びて見えているものは粒界もしくは螺旋転位の中心である。平面 TEM 像においてナノロッドを詳細に観察したところ、BHO ナノロッドの直径は 3-4 nm であり、BHO ナノロッド同士の間隔は 20-30 nm であった。その間隔から計算されるマッチング磁場は 5-7 T であった。今後、成膜条件やピン種を変更することにより、マッチング磁場がどのように変わるかを考察していきたい。

3. む す び

今回われわれは、温度安定性が極めて高いホットウォールPLD方式を用いて、RE, ピン種および成膜条件を変更させた人工ピン入り Y 系超電導線材の作製を行った。その結果、非常に均一度の高い線材が成膜レート 20 nm/sec 以上の高スループット条件においても得られたことを確認した。特に EuBCO+BHO の組み合わせに関しては、雰囲気温度 4.2 K, 外部印加磁場 18 T において $F_{p,max} = 1.67$ TN/m³ という極めて高い値を記録した。また、平面 TEM および断面 TEM による微細組織観察に

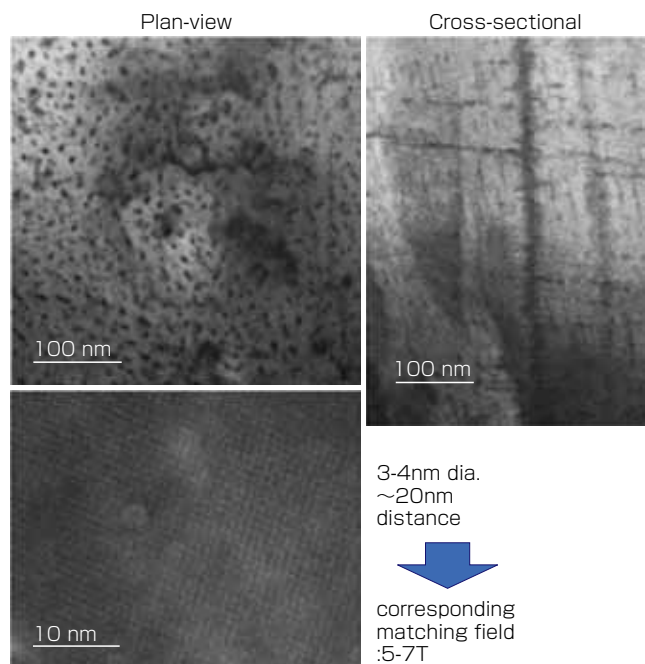


図5 ホットウォールPLD方式で作製したEuHfサンプルの平面，断面TEM像
Fig. 5. The plan-view and cross-sectional TEM images of EuHf by Hot-Wall heating PLD system.

において磁場中 J_c 特性向上の起源となるBHOナノロッドを観察することに成功した。

今後は、さらなる成膜レートの向上，磁場中 J_c 特性の向上を行い人工ピン入りY系超電導線材の低コスト化を進めていく。さらにコイル開発を含めた要素技術開発を通じて応用機器への展開に貢献していく。

謝 辞

本研究の一部は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受けて実施されたものである。また本研究の磁場中特性測定にご協力を頂いた国立大学法人東北大学金属材料研究所・強磁場超伝導材料研究センターの皆様から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 飯島：「Y系超電導線材の高性能化と応用」，フジクラ技報，第123号，pp.120-124，2012
- 2) H. Tobita, *et al.*, "Fabrication of BaHfO₃ doped Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K)": Supercond. Sci. Technol., 25 (2012) 062002
- 3) T. Yoshida, *et al.*, "Fabrication of Eu₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}+BaHfO₃ coated conductors with 141 A/cm-w under 3 T at 77 K using the IBAD/PLD process": Physica C : Superconductivity, 504 (2014) 42-46
- 4) 藤田ほか：「Hot-wall PLDによる人工ピン導入REBCO線材の磁場中特性」，第93回低温工学・超電導学会，講演概要集p.142，2016
- 5) Y. Iijima, *et al.*, "BMO Doped REBCO Coated Conductors for Uniform In-Field I_c by Hot-Wall PLD Process using IBAD Template": presented in ASC2016 conference, 4MOr3A-03, 2016
- 6) Y. Iijima, *et al.*, "Development of Uniform and Productive Process for BMO-doped REBCO Coated Conductor by Hot Wall-PLD on IBAD Template Technique": Program & Abstracts of ISS2016, Vol. 29, 2016, p.94