

# REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 高温超電導接合の微細組織

加藤 丈晴<sup>1)\*</sup> 吉田 竜視<sup>2)\*</sup> 横江 大作<sup>2)\*</sup>  
 大木 康太郎<sup>1)\*\*</sup> 永石 竜起<sup>2)\*\*</sup> 柳澤 吉紀<sup>1)\*\*\*</sup>  
 平山 司<sup>3)\*\*\*\*</sup> 幾原 雄一<sup>\*\*\*\*\*,4)</sup> 前田 秀明<sup>\*\*\*\*\*,2)\*\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

1986年の高温酸化物超電導体の発見<sup>(1)(2)</sup>以来、エネルギー分野や高磁場マグネット等への応用製品開発に必要な高温超電導 (high temperature superconductor; HTS) 線材開発競争が各国で繰り広げられている<sup>(3)-(9)</sup>。このような線材に用いられている高温超電導体材料は、主にピスマス (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>; Bi2223) 系材料<sup>(10)</sup>、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE:Y, Gd, Eu 等, REBCO と略す) 系材料<sup>(2)</sup>であり、長尺線材開発の順序から前者は第一世代線材、後者は第二世代線材と呼ばれる。共に長尺化と高臨界電流化が達成されて、市販されている<sup>(5)-(9)</sup>。2000年以降に発見された MgB<sub>2</sub><sup>(11)</sup>、鉄系超電導材料<sup>(12)</sup>等についても線材化のための研究<sup>(13)-(15)</sup>がなされている。これらの材料系の大気圧、自己磁場中における臨界温度 (T<sub>c</sub>) は、それぞれ 40 K<sup>(11)</sup>、55 K 付近<sup>(16)</sup>であるのに対し、Bi2223 相および REBCO 相は T<sub>c</sub> が 105 K および 92 K 付近であるため、液体窒素温度 (77 K) で超電導現象が発現する。既に超電導機器用コイルに採用されている低温超電導 (low temperature superconductor; LTS) である金属超電導線材では、冷却に液体ヘリウム (4.2 K) もしくはヘリウムガスを必要とするが、ピスマス系線材、REBCO 系線材は液体窒素での冷却が可能であるため、超電導機器をこれらの HTS 線材に置き換えることができれば、機器の運転に関し

て資源面およびコスト面で多くのメリットが出てくる。さらに、液体ヘリウムを用いて運転した場合、LTS 線材よりも HTS 線材では臨界電流密度が高く、同じ断面積で大電流化が見込めるため、超電導機器のコンパクト化も期待できる。しかしながら、超電導ケーブルや高磁場マグネットを製造する場合は、数 km から数 10 km 長の線材が必要である。超電導機器に必要な線材長に対し、市販されているピスマス系線材はキロメートルのオーダーであり、REBCO 線材は数 100 m 長であるため、高温超電導線材の接合技術は機器開発において極めて重要な要素技術である。従来、これらの高温超電導線材の接合には、はんだ等の低融点金属<sup>(8)(17)-(19)</sup>や金属ナノ粒子<sup>(20)-(22)</sup>等が用いられており、抵抗が低い常電導接合技術であり、本質的な超電導接合ではない。このような開発状況の中、2014年に韓国のグループが REBCO 線材を用いて超電導状態の接合に成功した<sup>(23)</sup>。この後、各研究機関から REBCO 線材の超電導接合技術<sup>(24)-(29)</sup>およびピスマス系線材の超電導接合技術<sup>(30)(31)</sup>が報告されている。その中の一つの接合技術で、住友電気工業は、intermediate grown superconducting (iGS と略す) 接合技術<sup>(26)(28)</sup>を発表した。さらに、この iGS 接合部 2 箇所と REBCO 線材を核磁気共鳴 (NMR) 装置の超電導コイルに採用し、永久電流モードで運転可能な NMR 装置開発に成功した<sup>(28)(32)(33)</sup>。永久電流モードを達成した NMR 用コイルは、外側に LTS 線材、内側に REBCO 線材を用いた LTS/HTS ハイブリッド型で、

\* 一般財団法人ファインセラミックスセンター；1) 主任研究員，2) 上級技師，3) 執行理事，4) 主管研究員 (〒456-8587 名古屋市中熱田区六野 2-4-1)

\*\* 住友電気工業株式会社；1) 主席，2) 次世代超電導開発室 室長

\*\*\* 国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター；1) チームリーダー，2) 客員主管研究員

\*\*\*\* 東京大学大学院工学研究科総合研究機構；教授

\*\*\*\*\* 国立研究開発法人 科学技術振興機構；未来社会創造事業・大規模プロジェクト型 プログラムマネージャー

Nanostructures of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> High Temperature Super Conductor Joint; Takeharu Kato\*, Ryuji Yoshida\*, Daisaku Yokoe\*, Kotaro Ohki\*\*, Tatsuoki Nagaishi\*\*, Yoshinori Yanagisawa\*\*\*, Tsukasa Hirayama\*, Yuichi Ikuhara\*\*\*\*\*, Hideaki Maeda\*\*\*\*\* (\*\*\*) Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya. \*\*SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD., Osaka. \*\*\*\*RIKEN SPring-8 Center, Yokohama. \*\*\*\*\*Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. \*\*\*\*\*Japan Science and Technology Agency, Saitama)

Keywords: superconducting joint, high temperature superconductor, nanostructural evolution, REBCO, TEM, STEM, NMR

2021年 2月 3日 受理 [doi:10.2320/materia.60.212]

9.39 T (400 MHz)の磁場を発生させている<sup>(28)(32)(33)</sup>。永久電流モードの LTS/HTS ハイブリッドコイルは従来の LTS コイルに比べて発生する磁場が安定していることが判明した<sup>(28)(32)(33)</sup>。また、コイルに常電導接合部がある場合、NMR を運転する際、安定した磁場を発生させるためには外部から常時直流電流を供給する必要がある。そのため、高い安定性の電源が必須となるとともに、永久電流モード運転よりも操作が複雑になる<sup>(28)(32)(33)</sup>。さらに、永久電流モードは、外部から直流電源を供給する運転と比較して、磁場の安定性が向上し、コイルの熱発生が抑えられるため、液体ヘリウムの消費を低減させるメリットもあり、最終的には運転コストの低減が可能となる<sup>(28)(32)(33)</sup>。現在、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の未来社会創造事業・大規模プロジェクト型として採択された「高温超電導線材接合技術の超高磁場 NMR と鉄道き電線<sup>†</sup>への社会実装」では、HTS 線材同士の超電導接合や HTS ケーブル同士の極低抵抗接合を実現する実用的な技術を確認し、これらの接合技術を永久電流 NMR (世界最高磁場 1.3 GHz NMR マグネット) と鉄道用超電導直流き電ケーブルに実装する取り組みを行っている<sup>(33)</sup>。

本稿では、iGS 接合プロセスについて紹介したのち、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy; TEM)および走査透過型電子顕微鏡(scanning transmission electron microscopy; STEM)観察により iGS 接合プロセスにおける接合組織の変化を詳細に捉えることを目的とした<sup>(29)</sup>。

## 2. REBCO 線材と iGS 接合

本研究で超電導接合に用いた線材には、Ni/Cu/SUS316L のファインクラッド基板を用いた。その上に CeO<sub>2</sub>/イットリア安定化ジルコニア(YSZ)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中間層を形成し、レーザー蒸着(PLD)法により GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(GdBCO)層を成膜した<sup>(26)(28)</sup>。図 1 に示すように、GdBCO 層は基板鉛直方向に c 軸が揃っており、基板面内に ab 面が揃っている(2 軸配向)。

次に、今回微細構造観察を行った iGS 接合層の形成プロセス<sup>(26)(28)</sup>について紹介する(図 2)。図 2(a)に示すように、1 μm 厚の GdBCO 層を有する線材上に、Y:Ba:Cu の組成比が 1:2:3 組成のフッ素フリー金属有機溶液をコーティングした。コーティングされた線材は酸素雰囲気下、500°C で仮焼した後、800°C まで昇温し、室温まで降温した。図 3 は、以上のような熱処理を行ったコーティング層(前駆体膜)の微小角入射 X 線回折結果と YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(YBCO)の参照回折である。得られた X 線回折ピークは YBCO の参照回折ピーク位置とピーク強度がほぼ一致していることから、前駆体膜は YBCO 多結晶で構成されていることが分かる。以降、微結晶が形成された GdBCO 線材を Sample 1 と表記する。超電導接合プロセスでは、図 2(b), (c)に示すように、Sample 1

に、もう一つの GdBCO 線材(GdBCO 層の厚みが 4 μm)を貼り合わせ、治具で固定することにより荷重を与えながら、100 ppm の酸素雰囲気下で 800°C の熱処理を 20 分実施し、その後、1 気圧の酸素雰囲気中で、500°C から 200°C まで 6 時間程度かけて徐冷して、超電導層に酸素を導入する。本実験では、前駆体膜から超電導接合層に変化する際の微細構造変化をとらえるため、800°C で 1 分の熱処理を行ったサンプル

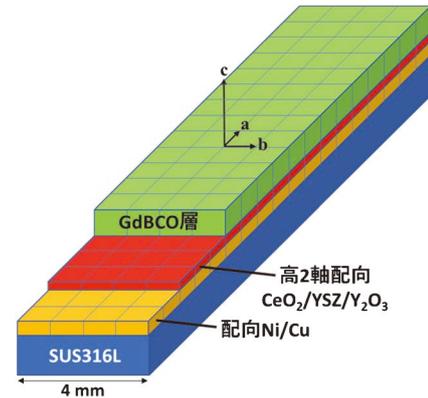


図 1 接合に用いた GdBCO 線材の模式図。線材の積層構造は GdBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cu/ステンレステープ(4 mm 幅)である。(オンラインカラー)

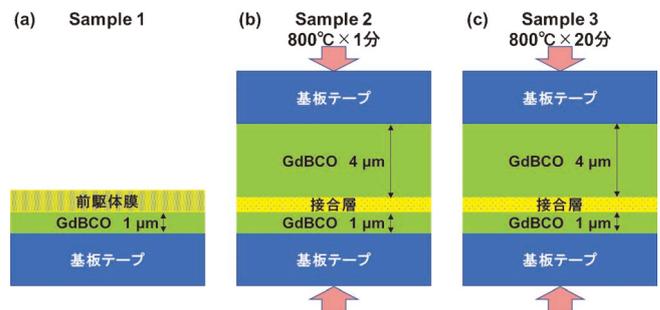


図 2 Sample 1~3 の模式図。(a)膜厚 1 μm の GdBCO 層上に形成された前駆体膜(Sample 1)。(b)前駆体膜を形成した GdBCO 線材ともう一つの GdBCO 線材(GdBCO の厚さ 4 μm)を張り合わせ、圧力をかけながら 800°C、1 分の接合熱処理したサンプル(Sample 2)。(c) 800°C、20 分の接合熱処理したサンプル(Sample 3)。(オンラインカラー)

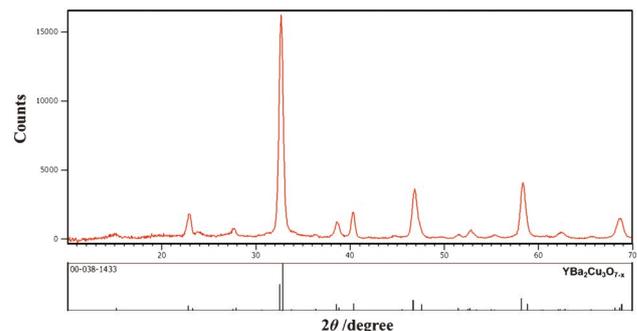


図 3 前駆体膜の微小角入射 X 線回折結果と YBCO の参照回折。(オンラインカラー)

<sup>†</sup> 電車の架線に電力を供給するために、主に架線と並行して設けられる電力線で、架線の電力容量確保や電圧降下を軽減するために用いられている。

(図 2(b))と20分のサンプル(図 2(c), 接合処理完了)を準備した. この後, それぞれのサンプルを Sample 2 および Sample 3 と記述する. なお, この接合プロセスでは, REBCO 線材表面に REBCO 微結晶を形成し, 中間体を成長させて接合層を形成することから, “iGS” 接合と名付けられている<sup>(26)(28)</sup>. また, 以前に, GdBCO 線材と GdBCO 前駆体膜を用いて接合したサンプルを作製して TEM 観察を実施したが, 超電導接合層と線材の超電導層が同相であるため, その境界が明確ではなかった<sup>(26)</sup>. 今回, 前駆体膜に YBCO 原料を用いた理由は, 超電導接合層と線材の境界を明確にするためである<sup>(29)</sup>.

### 3. 前駆体膜および接合線材の微細構造観察方法

前駆体膜 (Sample 1) については, 集束イオンビーム (FIB)-マイクロサンプリング法<sup>(34)</sup>により TEM 観察試料に仕上げた. Sample 2 および Sample 3 の接合線材では, 接合領域を断面観察するためには, 何らかの方法で, 接合線材を切断し, 接合面を研磨することが必要である. しかしながら, 接合層も酸化層であるため, 機械的な切断や研磨を行うと, 接合領域が破壊される. そのため, 接合線材の切断および断面研磨にアルゴンイオンビームを用いた<sup>(22)(29)</sup>. 接合線材の切断には加速電圧 6 kV のアルゴンイオンビームを用いた. 一度にアルゴンイオンビームを照射できる領域は 1 mm 程度であるため, 4 mm 幅の接合線材の切断には, 5~6 回程度少しずつサンプルを移動させて切断作業を行った. 切断に要する作業時間は 8~10 時間程度であった. その後, アルゴンイオンビームの加速電圧を 4~2 kV に徐々に低下させ, 接合領域の断面出しを行った. Sample 2 および Sample 3 については, 以上のような切断および断面処理を行った後, FIB-マイクロサンプリング法<sup>(33)</sup>により TEM 観察試料に仕上げた. FIB 装置として日立 NB5000 を用いた. FIB 装置で作製した TEM 観察試料については, 表面に形成される FIB ダメージ層を除去するため<sup>(35)</sup>, Gatan PIPS II を用いて加速電圧 1 kV から徐々に低下させ, 最終的に加速電圧 0.05 kV のアルゴンイオンビームを照射した. TEM 観察および

STEM 観察は, それぞれ, 日本電子製の JEM-F200 および電子プローブ用収差補正器を備えた JEM-2100F (加速電圧 200 kV) を用いた. エネルギー分散 X 線分光 (EDS) 分析は JEM-F200 に二本付設された EDS 検出器 (合計立体角: 1.7 sr) を用いた.

## 4. 結果と考察

図 4(a) に Sample 1 の GdBCO 層上の前駆体膜, (b), (c) に Sample 2, 3 の接合領域の断面 TEM 像をそれぞれ示す. さらに, 図 5(a)-(c) に, それぞれ, Sample 1-3 の EDS による Y, Gd, Ba, Cu, O マップとマッピング領域の低角度環状暗視野 (low angle annular dark-field; LAADF) 像 (取り込み角: 24.4~89.4 mrad) を示す. 図 4 の断面 TEM 像および図 5 の LAADF 像では, 前駆体膜と GdBCO 層もしくは, 接合層と GdBCO 層の境界を破線で示す. これらの境界は, 図 5 で示すような EDS 元素マッピング結果から Y の有無により判断した. 図 4(a) から, GdBCO 層上の前駆体膜は 400 nm 程度の厚みで, 20~100 nm サイズの微結晶から構成され, ポーラスな構造であることが分かる. さらに 800°C の接合処理によって, 前駆体膜の厚みが減少し, 微結晶が粒成長することにより接合層を形成する. 接合層の厚みは 200 nm 程度である. 図 5 の EDS マッピング結果から, 前駆体膜および接合層は Gd も含まれていることが判明した. 従って, 前駆体膜および接合層を構成する主な結晶は  $(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ((Y,Gd)BCO) 粒子である. さらに, 前駆体膜には, Ba-rich 粒子, Cu-rich 粒子も分布していることが分かる. 図 3 で示した薄膜 X 線回折では, YBCO に関するピークは確認できたが, その他の粒子については, YBCO 粒子と比較し存在割合が極めて小さいため, 検出困難であったと考えられる. さらに, 図 5(b), (c) で示すように Sample 2 では, Ba-Cu-O 粒子, Sample 3 では,  $(Y,Gd)_2O_3$  粒子と, 接合層の一部に第 2 相が分布していることを確認することができた.

図 6(a)-(c) に図 5(a)-(c) の LAADF 像の 5 角形枠に対応する Y, Gd, Ba, Cu, O 元素の EDS ラインプロファイル

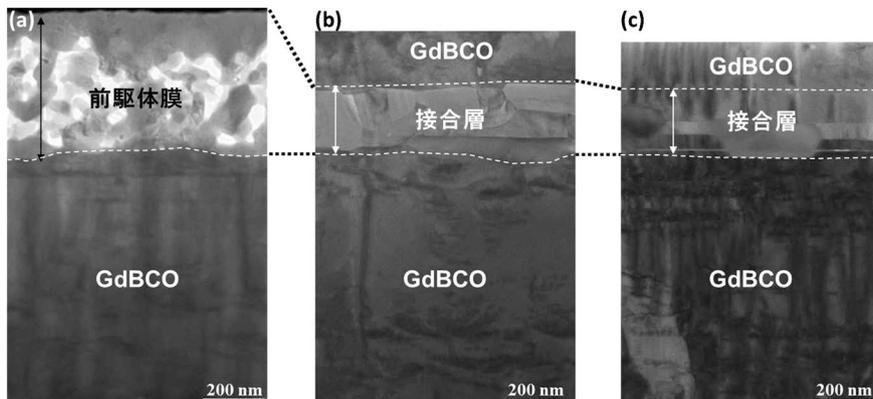


図 4 (a)-(c) は, Sample 1-3 の断面 TEM 像. 破線は前駆体膜/GdBCO 層界面もしくは, 接合層/GdBCO 層界面を示す.

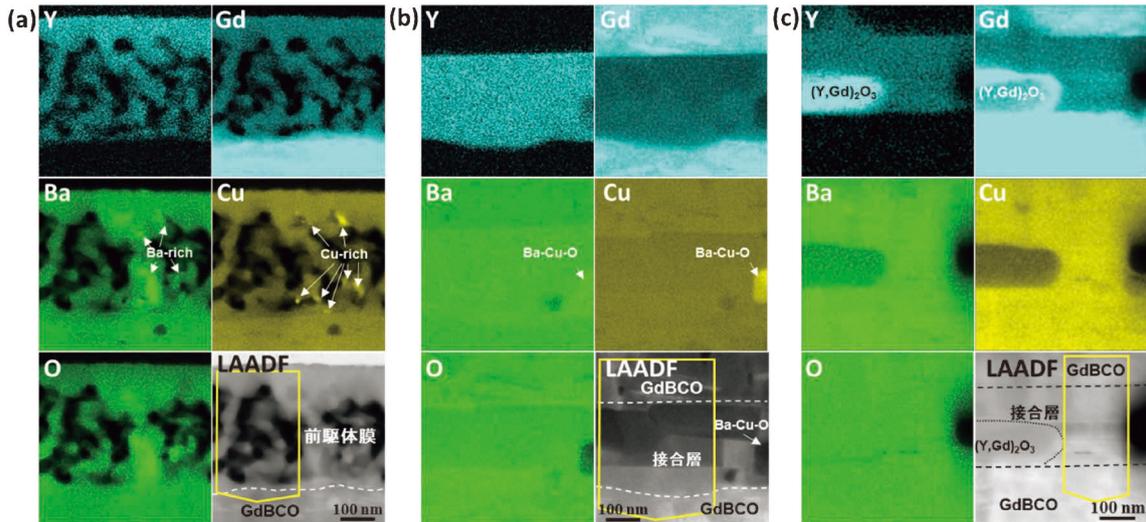


図5 (a)-(c)は、Sample 1-3のY, Gd, Ba, Cu, Oマップとマッピング領域のLAADF像。(オンラインカラー)

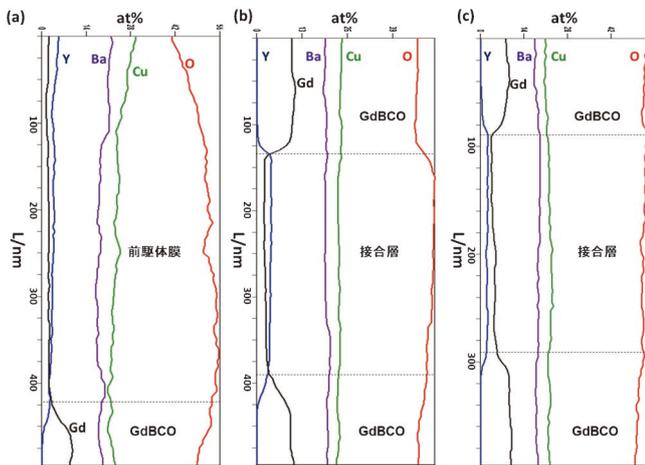


図6 (a)-(c)は、図5(a)-(c)のLAADF像の5角形枠に対応するY, Gd, Ba, Cu, O元素のEDSラインプロファイル。(オンラインカラー)

を示す。前駆体膜および接合層のGd:Y組成比はおおよそ1:1である。そのため、Sample 1では、800°Cまでの熱処理により、GdBCO層の表層の一部が前駆体膜に融解もしくは拡散していると考えられる。

次に、前駆体膜/GdBCO層界面、接合層/GdBCO層界面に注目した。図7は、Sample 1の前駆体膜/GdBCO層界面の高角度環状暗視野(high angle annular dark-field; HAADF)像(取り込み角: 73~194 mrad)である。GdBCO層上に $a$ 軸配向および $c$ 軸配向(Y,Gd)BCO粒子の両方が観察される。 $a$ 軸配向粒子については、800°Cから室温に冷却される際に形成されたと考えられる。

図8に、Sample 2の接合層の断面TEM像とTEM像の(I)および(II)領域から得られた電子回折図形を図8(i)および(ii)に示す。TEM像の破線は接合層((Y,Gd)BCO結晶)とGdBCO層との境界を示している。上下のGdBCO超電導層から $c$ 軸配向(Y,Gd)BCO粒子が成長していることが分か

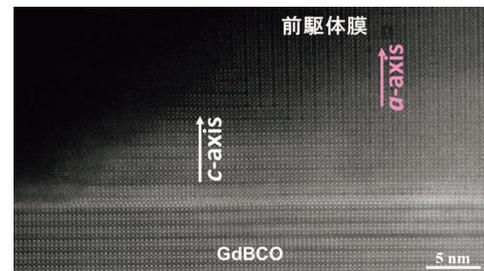


図7 Sample 1の前駆体膜/GdBCO層界面のHAADF像。(オンラインカラー)

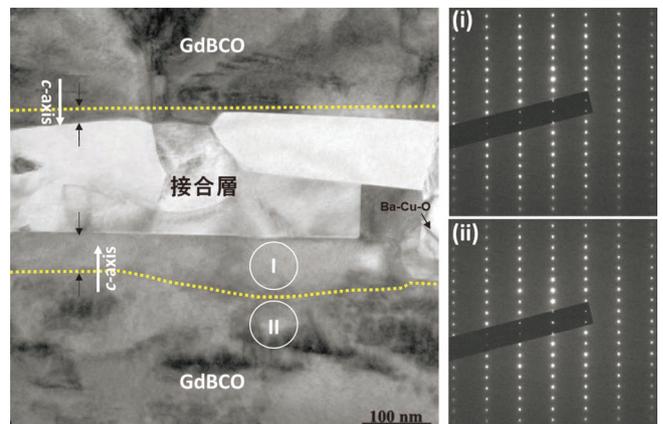


図8 Sample 2の接合層の断面TEM像と、(i)および(ii)はTEM像の(I)および(II)領域から得られた電子回折図形。(オンラインカラー)

る。また、Sample 2では、前駆体を形成させたGdBCO層上の $c$ 軸配向(Y,Gd)BCO粒子の方がより厚く成長する傾向があった。以上の観察結果は、Sample 1の前駆体膜を構成する(Y,Gd)BCO微結晶は、接合プロセスにおける800°C、100 ppmの酸素雰囲気下で粒成長するが、GdBCO層上に $c$ 軸配向(Y,Gd)BCO粒子が優先的に形成し、エピタキシャル

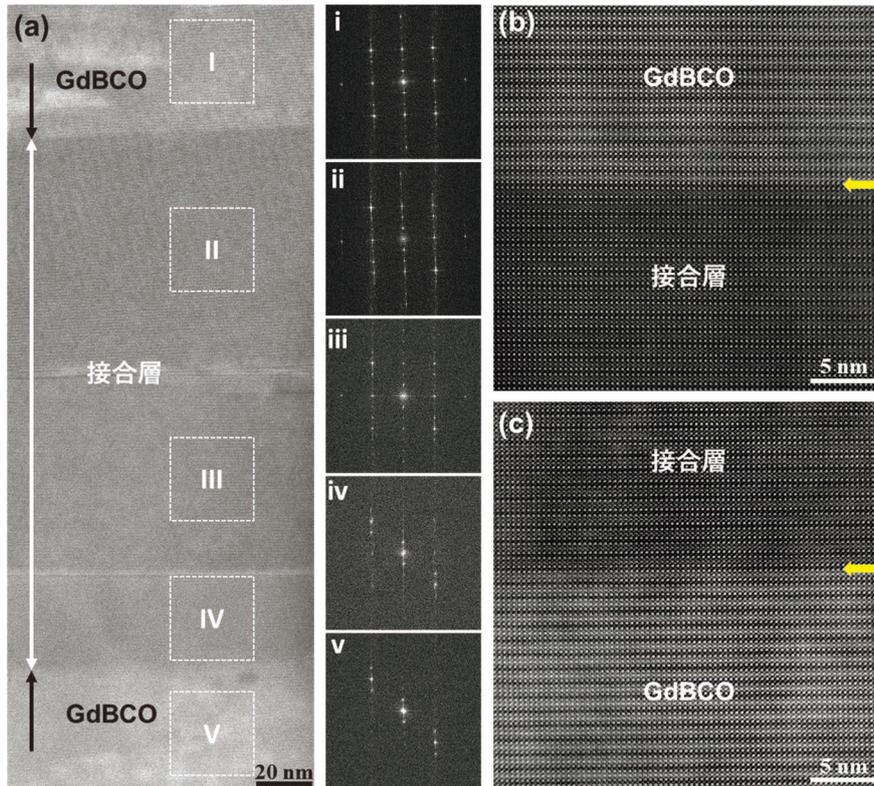


図9 (a) Sample 3の接合領域のHAADF像. (i)~(v)に(a)の(I)~(V)領域に対応するFFTパターン. (b)および(c)に(a)の上側および下側のGdBCO層/超電導接合層界面(矢印)のHAADF像. (オンラインカラー)

成長していることを示している(Sample 2).

図9(a)にSample 3の接合領域のHAADF像と(i)~(v)に(a)のHAADF像の(I)~(V)領域に対応するフーリエ変換(FFT)パターンをそれぞれ示す. さらに, 図9(b), (c)にそれぞれ, (a)の上側および下側のGdBCO層/超電導接合層界面(矢印)のHAADF像を示す. これらのHAADF像では, (Y,Gd)BCO接合層のコントラストはGdBCO層よりも暗い. その理由は, 図6のEDSラインプロファイルで示したように, 接合層である(Y,Gd)BCO結晶はYとGdがおおよそ1:1の存在割合であり, GdBCO結晶に比べ, RE原子列の約半分にY元素が占めているためである. また, 図9(i)~(v)のFFTパターンからGdBCO層および接合層を形成する(Y,Gd)BCO結晶のc軸はよく揃っていることが分かる. さらに, 図9(b), (c)のHAADF像から, (Y,Gd)BCO結晶は両方のGdBCO層からエピタキシャル成長している. 従って, iGS接合層では, 超電導電流は(Y,Gd)BCO結晶のc軸方向に流れていると結論付けることができる.

以上のような観察結果から, iGS接合プロセスによるSample 1からSample 3までの微細組織変化の模式図を図10に示す. Sample 1の前駆体膜は主に(Y,Gd)BCOの微結晶から構成され, ポーラスな構造である. GdBCO層上には, a軸およびc軸配向(Y,Gd)BCO結晶が形成される. 800°Cの接合熱処理によりGdBCO層上にc軸配向(Y,Gd)BCO結晶が優先的に形成し, エピタキシャル成長する(Sample 2). 最終的に両方のGdBCO層はc軸配向(Y,Gd)BCO結晶によ

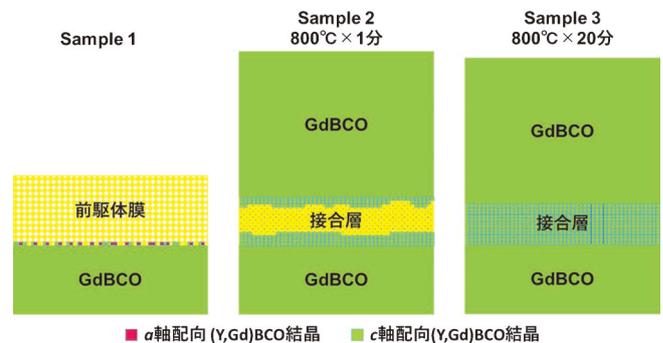


図10 Sample 1からSample 3までの微細組織変化の模式図. (オンラインカラー)

り接合される(Sample 3). 以上のように, REBCO超電導接合を達成しているiGS接合層の微細組織変化を詳細に捉えることができた.

## 5. ま と め

本研究では, フッ素フリーYBCO溶液原料を用いたiGS接合プロセスによってGdBCO接合線材を作製し, 前駆体膜から接合が完了するまでの微細組織変化をTEMおよびSTEMにより詳細に解析した. 前駆体膜/GdBCO超電導層界面および接合結晶/GdBCO超電導層界面が明確に観察され, iGS接合組織の微細構造変化を詳細に捉えることができ

