

前駆体膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜線材の超伝導接続に関する基礎的研究

宮島, 友博

<https://doi.org/10.15017/4060110>

出版情報：九州大学, 2019, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



前駆体膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜線材の
超伝導接続に関する基礎的研究

宮島 友博

目次

第1章 序論.....	5
1.1. 緒言.....	5
1.2. REBCO 系超伝導線材の構造.....	6
1.2.1. 金属基板および中間層の作製方法.....	7
1.2.2. 各中間層の役割.....	8
1.2.3. REBCO 層の作製方法.....	8
1.3. REBCO 系超伝導線材の現状.....	9
1.4. REBCO 系超伝導線材の接続研究.....	10
1.5. 超伝導接続の先行研究.....	10
1.6. 実用的な接続の要件.....	12
1.7. 本研究の目的.....	13
1.8. 本論文の構成.....	13
第1章の図.....	14
第2章 実験方法.....	25
2.1. 前駆体膜を利用した接続手法の提案.....	25
2.2. 接続試料の作製方法.....	25
2.2.1. 前駆体膜の作製.....	25
2.2.2. 接続.....	26
2.2.3. 酸素アニール.....	27
2.3. 評価方法.....	27
2.3.1. 前駆体膜/GdBCO 線材の評価.....	27
2.3.1.1. XRD を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析.....	27
2.3.1.2. TEM を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の断面観察.....	28
2.3.2. 接続試料の評価.....	30
2.3.2.1. 四端子法を用いた接続試料の T_c および I_c 測定.....	30
2.3.2.2. 引張試験による接続試料の機械的特性の評価.....	31
2.3.2.3. 光学顕微鏡を用いた対向部の表面観察.....	32
2.3.2.4. SEM を用いた対向部の表面観察.....	33
2.3.2.5. XRD を用いた接続試料の結晶構造解析.....	33
2.3.2.6. TEM を用いた接続部の断面観察.....	34
第2章の図.....	35
第3章 前駆体膜を利用した接続手法の有用性の検討.....	55
3.1. 緒言.....	55
3.2. 実験方法.....	55
3.3. 実験結果.....	55
3.3.1. 前駆体膜/GdBCO 線材の評価.....	55

3.3.1.1. XRD を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析	55
3.3.1.2. TEM を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の断面観察	56
3.3.2. 接続試料の評価	57
3.3.2.1. 接続試料の外観	57
3.3.2.2. 四端子法を用いた T_c および I_c 測定	57
3.3.2.3. 光学顕微鏡および SEM を用いた対向部の表面観察	58
3.3.2.4. 界面抵抗率の評価	58
3.3.2.5. XRD を用いた接続試料の結晶構造解析	59
3.3.2.6. TEM を用いた接続部の断面観察	59
3.4. 考察	61
3.4.1. 組織に関する考察	61
3.4.2. 電流特性に関する考察	61
3.5. 結言	63
第 3 章の図	64
第 4 章 接続時の印加圧力を変化させた場合の影響調査	81
4.1. 緒言	81
4.2. 実験方法	81
4.3. 実験結果	82
4.3.1. 光学顕微鏡を用いた対向部の表面観察	82
4.3.2. 感圧紙を用いた印加圧力の分布調査	82
4.3.3. 四端子法を用いた T_c 、 I_c および R_j 測定	83
4.3.3.1. T_c および I_c 測定	83
4.3.3.2. R_j の評価	84
4.3.4. XRD を用いた対向部の結晶構造解析	84
4.3.5. 引張試験による接続試料の機械的特性の評価	85
4.3.6. TEM を用いた接続部の断面観察	85
4.4. 考察	86
4.5. 結言	88
第 4 章の図	89
第 5 章 接続時の温度および PO_2 の影響調査	105
5.1. 緒言	105
5.2. 実験方法	105
5.3. 実験結果	105
5.3.1. 温度を変化させた場合の GdBCO の分解挙動の調査	105
5.3.2. PO_2 を変化させた場合の GdBCO の分解挙動の調査	106
5.4. 考察	107
5.5. 結言	109
第 5 章の図	110

第 6 章 総括.....	117
第 6 章の図.....	121
参考文献.....	123
謝辞.....	129
研究業績.....	131

第 1 章 序論

本章では、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO, RE = Rare earth) 系超伝導材料の優位性、REBCO 線材の現状、線材の接続技術の重要性および先行研究を述べ、それらを踏まえて本研究の目的を明確に示すと共に本論文の構成を示す。

1.1. 緒言

Figure 1-1 は世界で初めて超伝導現象が発現した Hg における電気抵抗の温度依存性の測定データである[1]。1911 年、オランダの物理学者である Kamerling Onnes により、Hg の電気抵抗が 4.23 K で急激に低下し始め、4.20 K でゼロになることが発見された。このように、物質の温度を下げた時に電気抵抗が特定の温度で急激に低下し、ゼロに至る現象は「超伝導」と呼ばれる。電気抵抗がゼロになる温度は臨界温度 (Critical temperature: T_c) と呼ばれ、Figure 1-2 に示すようにこれまで高 T_c 化に向けた新物質の探索が盛んに行われてきている[2–16]。超伝導物質はその構成元素から 5 つに分類される。Hg ($T_c = 4.2$ K) [1]を始めとする金属系 (図中、黒色で Metallic と表記)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO, $T_c = 93$ K) [5]を始めとする銅酸化物系 (図中、赤色で Cuprate と表記)、 $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ($T_c = 33$ K) [8]を始めとする有機系 (図中、黄土色で Organic と表記)、 $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c = 26$ K) [13]を始めとする鉄系 (図中、青色で Fe-based と表記)、 H_3S ($T_c = 203$ K) [14]を始めとする水素系 (図中、緑色で Hydride と表記) がこれまで発見されている。

超伝導材料は、電気抵抗がゼロであるという特徴を活かして様々な実用が考えられている[17–20]。Figure 1-3 に超伝導材料の実用化に関する現状と将来の展望をまとめた図を示す[20]。磁気共鳴画像 (Magnetic resonance imaging: MRI) 装置、核磁気共鳴 (Nuclear magnetic resonance: NMR) 装置、加速器などは既に実用化されており、超伝導リニア、電力ケーブル、エネルギー貯蔵装置 (Superconducting magnetic energy storage: SMES) などは試験段階にある。実用化されている機器に使用されている超伝導材料のほとんどは Nb-Ti ($T_c = 9.4$ K) [9]や Nb_3Sn ($T_c = 18$ K) [2]などの金属系である。金属系超伝導材料の T_c は液体窒素の沸点である 77.3 K を大きく下回っているため、これらの材料を超伝導状態にするには高価な液体ヘリウム (沸点は 4.2 K) による冷却が必要である。超伝導材料の広範な実用化のためには、安価な冷媒である液体窒素の沸点よりも高い T_c を有する銅酸化物系の応用が求められている。ただし、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は毒性が強いため、銅酸化物超伝導材料の実用化研

究は主に REBCO や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223) を対象に行われている。

超伝導材料の実用化に重要な特性として、上述した T_c に加え、電気抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値である臨界電流 (Critical current: I_c)、超伝導層の断面積あたりの I_c である臨界電流密度 (Critical current density: J_c)、基板や保護膜などを含めた線材の全断面積あたりの I_c である工業臨界電流密度 (Engineering critical current density: J_e)、電気抵抗ゼロを維持できる外部磁場の臨界値である上部臨界磁場 (Critical field: B_{c2}) がある[18, 21]。材料コストの削減と機器の小型化のためには J_e を向上させる必要があり、 J_e の向上には J_c の向上が重要である。また、電磁石として利用する際は超伝導層に外部磁場が印加されるため、 B_{c2} の向上も重要である。Figure 1-4 に YBCO、Bi2223、 Nb_3Sn の c 軸に平行な方向に外部磁場を印加した際の磁場の大きさと J_c の関係を示す[22]。Bi2223 の 77 K における J_c は外部磁場の増大とともに急激に低下していることから、液体窒素を冷媒に用いた電磁石への応用は未だ困難であることがわかり、高磁場で用いる際は 20~30 K まで冷やす必要がある。このことから、Bi2223 は主にケーブル応用に適した材料であると言え、長尺線材の開発が進められている[23]。一方、YBCO の J_c はいずれの温度で比較しても Bi2223 のそれより上回っており、さらに YBCO の 50 K における J_c は Nb_3Sn の 4.3 K におけるそれを上回っていることがわかる。このように高磁場中においても高い J_c を保つことから、YBCO を始めとする REBCO は超伝導電磁石としての応用に期待されている。

1.2. REBCO 系超伝導線材の構造

Figure 1-5 に REBCO の結晶構造を示す[24]。REBCO 結晶中の ab 面内に流れる電流の J_c は 77.3 K で約 10^6 A/cm^2 、 c 軸方向の J_c は約 10^3 A/cm^2 であり、結晶が c 軸および ab 面に数度傾斜すると結晶粒界に歪みが導入され、 J_c が 1 桁低下することが知られている[25–27]。また、REBCO は酸素量 (y) が 6~7 で不定比性を示し、不定比酸素が REBCO 結晶中に入ることによって図中の青色の斜線で示す BaO 面が引き合い、 a 軸長は長く、 b および c 軸長は短く変化し、 y がおよそ 6.35 を超えると結晶構造が正方晶から斜方晶へと転移する。Figure 1-6 に示す y と T_c および結晶構造の関係より、 y が 6.35 よりも大きくなるにつれて T_c は増加し、 y が 6.95 で最適ドープとなり、 y が 6.95 より大きい時にオーバードープとなることが知られている[28]。

超伝導材料を電磁石として用いる際には、一般的に導線部分には電磁石が外側に拡張する方向に電磁力が印加されるため、導線部分には電磁力に耐える機械強度が求め

られる[29]。これまでのことから、REBCO を超伝導電磁石に実用するためには、REBCO 結晶を高強度かつフレキシブルな基板上に c 軸及び ab 面の両方で配向させる必要がある。これらの要件を達成するために、Figure 1-7 の模式図で示される REBCO 線材が考案された[30]。REBCO 線材の作製方法は後述する通り様々であるが、共通の構造としては、高強度かつフレキシブルな金属基板（図中、Metallic substrate と表記）の上に、REBCO 結晶の配向制御及び基板と REBCO との反応抑制を目的とした中間層（図中、Buffer layers と表記）が設けられ、その上に 2 軸配向 REBCO 膜（図中、REBCO superconducting layer と表記）を作製し、最上層に REBCO 層の保護を目的とした Ag や Cu などの安定化層（図中、Ag/Cu stabilizing & protection layer と表記）が設けられている。

1.2.1. 金属基板および中間層の作製方法

金属基板および中間層の作製方法は、大きく分けて 2 つある。1 つは、結晶粒が無配向の高強度金属基板上に結晶粒を配向させた膜を形成する方法であり、もう 1 つは、冶金学的に金属基板自体の結晶粒を配向させる方法である。前者の代表的な手法には、イオンビームアシスト蒸着（Ion beam assisted deposition: IBAD）法[31–34]や基板傾斜蒸着（Inclined substrate deposition: ISD）法[35]がある。これらの手法を用いて作製された基板表面に REBCO 結晶を作製すると、 ab 面内における結晶粒径は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度となる。後者の代表的な手法には、Rolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS) 法[36, 37]がある。本手法を用いて作製された基板表面に REBCO 結晶を作製すると、 ab 面内における結晶粒径は約 $50 \mu\text{m}$ となる。

IBAD 法では、中間層の堆積時に特定の角度で Ar イオンを照射することにより特定の結晶方位以外の粒子を吹き飛ばすことで 2 軸配向した中間層の作製を実現している。例えば MgO を無配向基板上に成膜する際、Ar イオンを基板に垂直な方向から 45° の角度で入射させると、MgO の[100]方向が基板に垂直でかつ[110]方向が Ar イオンの入射方向と平行になる結晶のみが Ar イオンに吹き飛ばされることなく優先的に成長する[34]。本手法は、成膜速度が遅いという欠点があるが、結晶配向性および表面平坦性に優れているという特徴を持つ。

ISD 法は、中間層の堆積時に基板を傾斜させることにより特定の方向に中間層を配向させる手法である。例えばイットリア安定化ジルコニア（Yttria stabilized zirconia: YSZ）を無配向基板上に成膜する際、基板の垂直方向に対して 45° の方向から原料の供給が行われるように基板を傾斜させると、YSZ の[100]方向が基板に垂直になるよ

うに成膜される[35]。本手法は成膜速度が速いものの、基板に垂直な方向に対する結晶方位の制御が他の手法に比べて劣るという欠点がある。

RABiTS 法では、Ni 合金に圧延と再結晶熱処理を施すことで、金属基板自体の結晶粒を配向させることが出来る。本手法は真空プロセスを極力減らせることから、コスト面から注目されている。

1.2.2. 各中間層の役割

Figure 1-7 に示した中間層の各層の役割について説明する。 CeO_2 は耐酸性でかつ REBCO 結晶との格子整合性や表面平坦性に優れている。さらに、IBAD 法により成膜された $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ 薄膜上に PLD 法を用いて CeO_2 を成膜すると、 CeO_2 が自己エピタキシャル成長し、短い成膜時間で高い結晶配向性が得られることが知られている[34]。 LaMnO_3 は REBCO 層と MgO 層の格子不整合の緩和の役割を担っている[34]。IBAD 法を用いて成膜される中間層の材料の中でも、 MgO は YSZ や $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に比べて成膜時間が短いことが知られている[38]。 Y_2O_3 には MgO の面内配向度を向上させる役割があり、 Al_2O_3 には金属基板からの Ni の拡散を抑制する役割がある[38]。

1.2.3. REBCO 層の作製方法

REBCO 層の作製方法は大きく分けて *ex-situ* 法と *in-situ* 法に大別される。前者は低い基板温度で前駆体非晶質膜を堆積後、酸素雰囲気中で焼成して REBCO 膜を結晶化する方法であり、代表的な手法には有機金属塗布熱分解 (Metal organic deposition: MOD) 法[39]がある。後者は高い基板温度で原料の蒸着と REBCO 膜の結晶化を同時に行う手法であり、代表的な手法にはパルスレーザー蒸着 (Pulsed laser deposition: PLD) 法[40–42]、有機金属化学気相蒸着 (Metal organic chemical vapor deposition: MOCVD) 法[43–46]、分子線エピタキシー (Molecular beam epitaxy: MBE) 法[47, 48]がある。

MOD 法とは、金属有機化合物を有機溶媒に溶かした原料を基板に塗布し、二段階の熱処理によって REBCO 膜を結晶化させる手法である。一段階目の熱処理は仮焼と呼ばれ、原料溶液に含まれる有機物を熱分解により除去して非晶質もしくは金属酸化物の微結晶からなる前駆体膜を作製する工程である。二段階目の熱処理は本焼と呼ばれ、前駆体膜を結晶化して目的の物質を作製する工程である。本手法は高価な真空プロセスや大出力レーザーを使用せず低コストで薄膜を作製できることから、量産化に有効な成膜法として注目されている。

PLD 法では、真空チャンバー内に原料物質の焼結体であるターゲットを設置し、高エネルギーのレーザー光をターゲットに照射することで被照射部分を分子・原子・イオン等に分解し、プラズマプルームとして放出させる。加熱した基板表面にプラズマプルームを照射することで、原料の堆積と結晶化を同時に行う。本手法の利点としては、成膜速度が大きいことや、ターゲットと薄膜の組成ズレが小さいこと、不純物の混入が少ないこと、厚膜や組成制御が容易なこと、などが挙げられる。

MOCVD 法では、高い飽和蒸気圧を有する有機金属原料に Ar や N₂ などのキャリアガスをバブリングすることで、原料溶液を気化して基板表面に供給する。基板を加熱しながら原料を堆積させることで、REBCO 層を成膜する。本手法の利点には、大面積薄膜が作製可能なこと、基板両面への同時蒸着が可能なことが挙げられ、欠点としては組成制御が困難なことが挙げられる。

MBE 法では、超高真空のチャンバー内に設置されたクヌーセンセル（上蓋中央に直径 0.5 mm 程度の小さい穴を有するセル）内の原料を抵抗加熱や電子衝撃加熱により蒸発させ、加熱した基板上に原料を堆積しながら結晶化を行う手法である。本手法の利点としては、不純物の混入が少ないことなどが挙げられるが、組成制御が困難であるという欠点もある。

1.3. REBCO 系超伝導線材の現状

現在、MRI の超伝導電磁石に利用されている材料は Nb-Ti などの金属系超伝導材料であり、0.5 T の電磁石で 10~15 km、2.0 T の電磁石で 40~50 km の Nb-Ti 線が利用されている[49]。また、MRI の電磁石に流す電流値が大きいほど発生する磁場が大きくなり、MRI 画像の分解能が向上することが知られている[50]。例えば、11.7 T の MRI を作製するためには、電磁石に 500 A の電流を流す必要があるとされている。これらのことから、REBCO を MRI や NMR に応用するためには、 I_c が数十 A から数百 A で、かつ長さが数十 km の線材開発が求められている。

これまで、様々な企業、大学、研究機関により、1.2.節で示した様々な手法を用いて高 I_c を有する長尺線材の開発が行われてきている。Table 1-1 に各企業、大学、研究機関による REBCO 線材の開発状況をまとめた[30, 51-57]。表中の I_c は、 c 軸方向に磁場をそれぞれの大きさに印加して 77 K の温度で測定された単位幅あたりの結果である。

(株) フジクラは、IBAD-MgO 基板上に PLD 法を用いて作製した GdBCO 線材で、 I_c が 580 A、長さが 1040 m を記録している。SuNAM 社は、IBAD-MgO 基板上に MBE 法を用いて作製した線材で、 I_c が 625 A、長さが 1000 m を報告している。amsc 社は、

RABiTS 基板上に MOD 法を用いて作製した線材で、 I_c が 460 A、長さが 570 m を記録している。Table 1-1 の通り、高 I_c を有する REBCO 線材の長さは約 1 km が限度であることが示される。この原因は、長尺線材を作製するプロセス時間の間に温度や酸素分圧 (Oxygen partial pressure: PO_2) などの成膜環境が変化してしまうことで、低 I_c 領域が発生し、高 I_c を得られる長さが限定されるためである[58, 59]。そのため、高 I_c を有する数十 km の REBCO 線材を作製するためには、高 I_c を示している 1 km ほどの線材同士を接続させる技術が求められている。

1.4. REBCO 系超伝導線材の接続研究

REBCO 線材の長尺化に向けた接続技術に関して、ハンダ材や安定化層を介した接続などの超低抵抗接続、REBCO 層を直接接続させる手法 (超伝導接続) が研究されてきている[60–72]。Table 1-2 に各接続手法の模式図と接続界面抵抗率 (Joint boundary resistivity: R_j) をまとめた。なお、 R_j は接続部の抵抗値と接続面積の積で表される。ハンダ材を介した接続では、Ag の安定化層を向かい合わせ、その間に Pb/Sn ペーストをハンダ材として挟み、473 K の熱処理を施すことで、77.3 K において $9.0 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$ の R_j を記録している[60]。安定化層を介した接続では、Ag の安定化層を対向させ、対向部を 10 MPa で加圧しながら 773 K の熱処理を施すことで、77.3 K において $3.7 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$ を達成している[63]。超伝導接続では、REBCO 層同士を向かい合わせ、1123 K (PO_2 は 0.01 Torr) で融着させることで、77.3 K において $1.6 \times 10^{-17} \Omega \text{ cm}^2$ を達成している[67]。

REBCO 線材を MRI や NMR などのマグネットに応用する際、線材の接続箇所は数十箇所に及び、その分装置全体の抵抗値が増加してしまう。そのため、一つ一つの接続箇所における R_j の低下が求められている。一方で MRI や NMR を永久電流モード (Persistent current mode: PCM) で運転させるためには超伝導接続が必要であることから、超伝導接続に関する研究も盛んに行われている[67–72]。PCM とは、一度外部電源を用いて磁場を発生させた後、外部電源を切っても電磁石の回路内の電気抵抗が小さいことを利用して磁場が持続するモードのことであり、高い磁場安定性、冷媒の消費量削減、運用の簡便化、消費電力の削減などが期待される。

1.5. 超伝導接続の先行研究

これまでに詳細が明らかになっている REBCO 層同士の超伝導接続の先行研究を Table 1-3 にまとめた[67, 68, 70]。

GdBCO 線材の融着接続[67]

2014 年、Park らが世界で初めて GdBCO 線材を直接対向させて融着させる手法により超伝導接続を成功させた。Park らは、対向させた 2 つの GdBCO 線材を 1123 K (PO_2 は 0.01 Torr) で 1 min 保持することで融着させた。REBCO 結晶中の不定比酸素は 823 K よりも高温の熱処理によって抜けてしまい、REBCO の結晶構造が正方晶になってしまうことが知られている[73]。酸素雰囲気中で 823 K 以下の温度で熱処理（酸素アニールと呼ばれる）を施すことで、抜けた酸素を再び REBCO 結晶中に導入可能であることが知られているが[73]、Park らは接続界面への酸素流路が上下の基板によって大幅に制限されてしまうため、接続界面への酸素ドーピングは困難であると考えた。そこで Park らは GdBCO 線材の厚さ方向にレーザーで直径 20 μm の穴を 500 μm 間隔で接続部上下層において貫通させることで接続界面への酸素流路を確保し、GdBCO 線材を融着させた後に酸素アニールを行うことで、接続界面への酸素ドーピングを実現させた。その結果、77.3 K における I_c は 84 A と高く、接続部の抵抗値も $1 \times 10^{-17} \Omega$ と PCM 運転に求められる $1 \times 10^{-12} \Omega$ を満たしている。

しかし、本手法は液相を介するプロセスのため、接続界面における組織の制御が困難であることが予想される。Figure 1-8 に、温度と PO_2 に対する GdBCO の平衡状態図を示す[74]。Park らが接続に用いた条件においては液相が安定に存在し、液相から GdBCO 単相を得るためには GdBCO が安定に存在する条件で平衡状態にする必要がある。しかし、試料内部の温度および PO_2 を均一に保つことは困難であるため、一度液相を介すと第二相が生成する可能性が高い。本手法は接続界面における組織の制御が困難であることに加え、レーザー加工や 350 h もの酸素アニールを要するといったプロセス面における課題も残されている。

この報告により超伝導接続が可能であることが実証され、以後いくつかの手法による超伝導接続が報告されてきている[68–72]。

YBCO バルクの熔融接続[68]

Jin らは GdBCO と YBCO の融点の違いに着目し、YBCO バルクのみが液相になる条件で熱処理を施すことで、Y-Ba-Cu-O の液相を GdBCO 膜上に結晶成長させた。YBCO バルクと GdBCO 膜の接続体に対して 100 h の酸素アニールを施すことにより超伝導接続を実現させた。77.3 K における I_c は 21 A と高く、抵抗値も $8 \times 10^{-13} \Omega$ と低い。しかし、本手法はフレキシブルではないバルクを利用しているため、電磁石への応用は難しい。また、Park らの手法と同様に液相を介するプロセスのため組織の制

御が本質的に困難であり、長時間アニールが必要などのプロセス面における課題もある。

GdBCO 多結晶膜を介した接続[70]

Ohki らは、MOD 法で作製した GdBCO 多結晶膜と PLD 法で作製した GdBCO 線材を向かい合わせ、対向部に圧力を印加した状態で、GdBCO が安定に存在する温度および PO_2 である 1093 K、10 Pa にて熱処理を施し、接続体を作製した。わずか 6 h の酸素アニールによって、77.3 K における I_c は 140 A、抵抗値は $5 \times 10^{-13} \Omega$ を示した。Park らのようなレーザー加工を用いずに酸素アニール時間の短縮に成功した要因として、RABiTS 基板を用いたことで GdBCO 多結晶膜の結晶粒径が大きくなり、GdBCO の粒界が酸素パスとして機能したのではないかと考察されている。しかしながら、接続界面には幅 0.2~1.5 μm の空隙が多数観察され、 Gd_2O_3 や CuO などの第二相も観察されており、これらの抑制が課題である。

1.6. 実用的な接続の要件

以上の節にて記述した内容を元に、実用的な接続の要件を整理すると、以下ように示すことができる。

- 77.3 K における I_c が数十 A 以上であること。
 - これは、MRI や NMR の運転電流が数十 A であるため[50,75]。
- PCM 運転のためには 77.3 K における接続部の抵抗値が $1 \times 10^{-12} \Omega$ 以下であること[75]。
- 接続部が 500 MPa のフープ応力に耐える強度を有すること。
 - これは、REBCO 線材を用いた直径 24 cm の電磁石を作製し、1.2 T の内部磁場を発生させたところ、電磁石には拡張しようとする応力が働き、REBCO 層には 500 MPa の引張方向の応力（フープ応力と呼ばれる）が印加されたという報告があるため[29]。
- 接続界面に空隙や不純物がない。
 - これは、上記 3 つの要件を達成するために重要な要件である。
 - 接続界面に空隙や第二相が存在すると、接続界面を介して流れる電流を阻害してしまい、 I_c の低下や抵抗値の増加につながってしまう[30]。
 - また、接続界面に空隙が存在する状態でフープ応力が印加されると、空隙の周囲に応力が集中するため、接続試料が剥がれやすくなってしまうことが予想される[76]。
- 接続工程が簡易である。
 - 2~3 日で終わるプロセスであることが望ましいとされている[49]。

1.7. 本研究の目的

REBCO 線材の実用化に向けて、超低抵抗接続や超伝導接続の研究開発は非常に重要である。特に超伝導接続については、その成功が 2014 年に世界で初めて報告されたばかりであるため、知見は少ない。今後、REBCO 線材の電力機器応用には接続技術を発展させていく必要があり、そのためには様々な接続手法によるアプローチを試み、知見を得ていくことが不可欠であるが、現在までその知見は十分ではない。

本研究では、既存の REBCO 層同士の超伝導接続手法において接続界面に観察された空隙および第二相の発生を抑制し得る新たな接続手法を提案し、接続条件と組織や性能との相関を系統的に調査して接続メカニズムを明らかにすることを目的とした。

1.8. 本論文の構成

第 1 章「序論」では、REBCO 系超伝導線材における接続技術の重要性と先行研究、本研究の目的を示した。

第 2 章「実験方法」では、既存の接続手法における組織制御の課題を解決し得る新接続手法を提案し、試料の作製条件と評価方法について述べた。

第 3 章「前駆体膜を利用した接続手法の有用性の検討」では、第 2 章で提案した新接続手法の有用性を検討するために、接続前の試料の組織観察、接続試料の電流特性の評価および組織観察を行った。

第 4 章「接続時の印加圧力を変化させた場合の影響調査」では、本接続手法において重要な因子であると考えられる印加圧力が接続試料の電流特性・機械的特性・組織に及ぼす影響を調査した。

第 5 章「接続時の温度および PO_2 の影響調査」では、第 4 章で示された液相の発生について考察するために、圧力印加時の温度および PO_2 を変化させた場合の GdBCO の分解挙動を調査した。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた成果を要約し、それを踏まえて考えられる新接続手法の接続メカニズム、本研究の学術的意義、課題とその解決策を示すとともに、将来の展望を述べた。

第 1 章の図

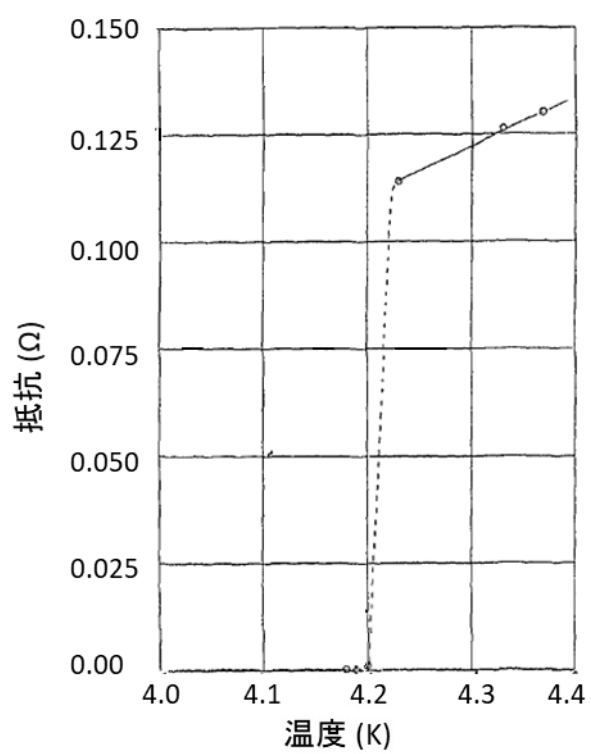


Figure 1-1. 世界で初めて超伝導現象を発現した Hg の電気抵抗測定データ[1].

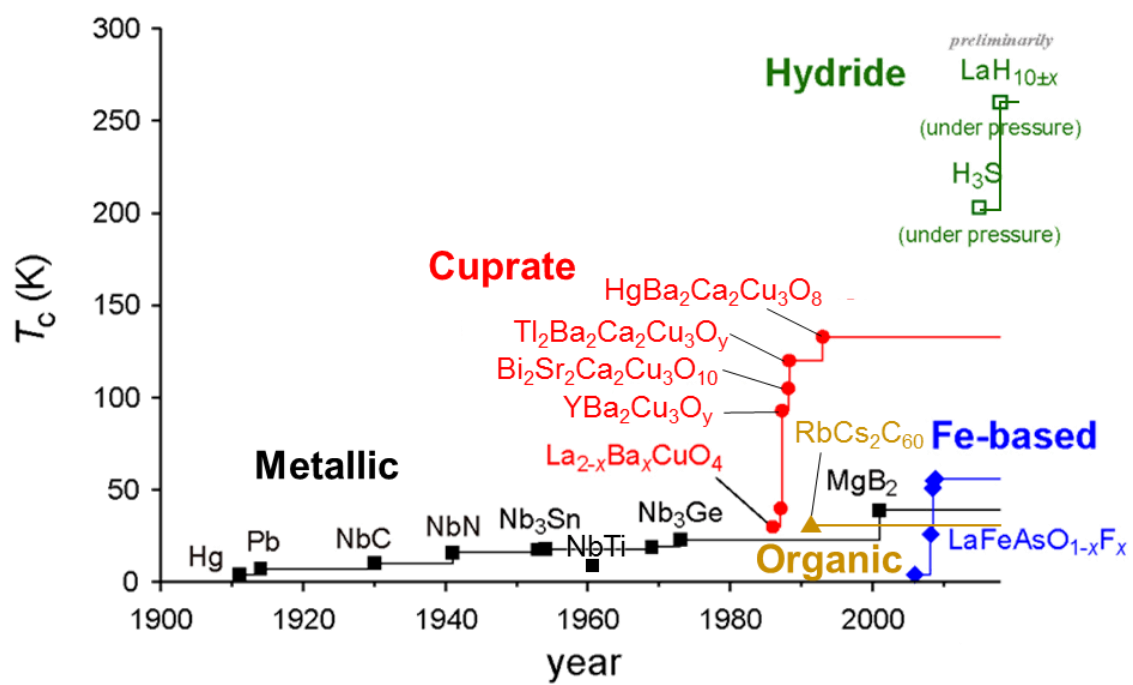


Figure 1-2. 橋高らの参考文献[16]を元に作成した T_c の推移[2-16].



Figure 1-3. 超伝導材料の実用化に関する現状と将来の展望 [20].

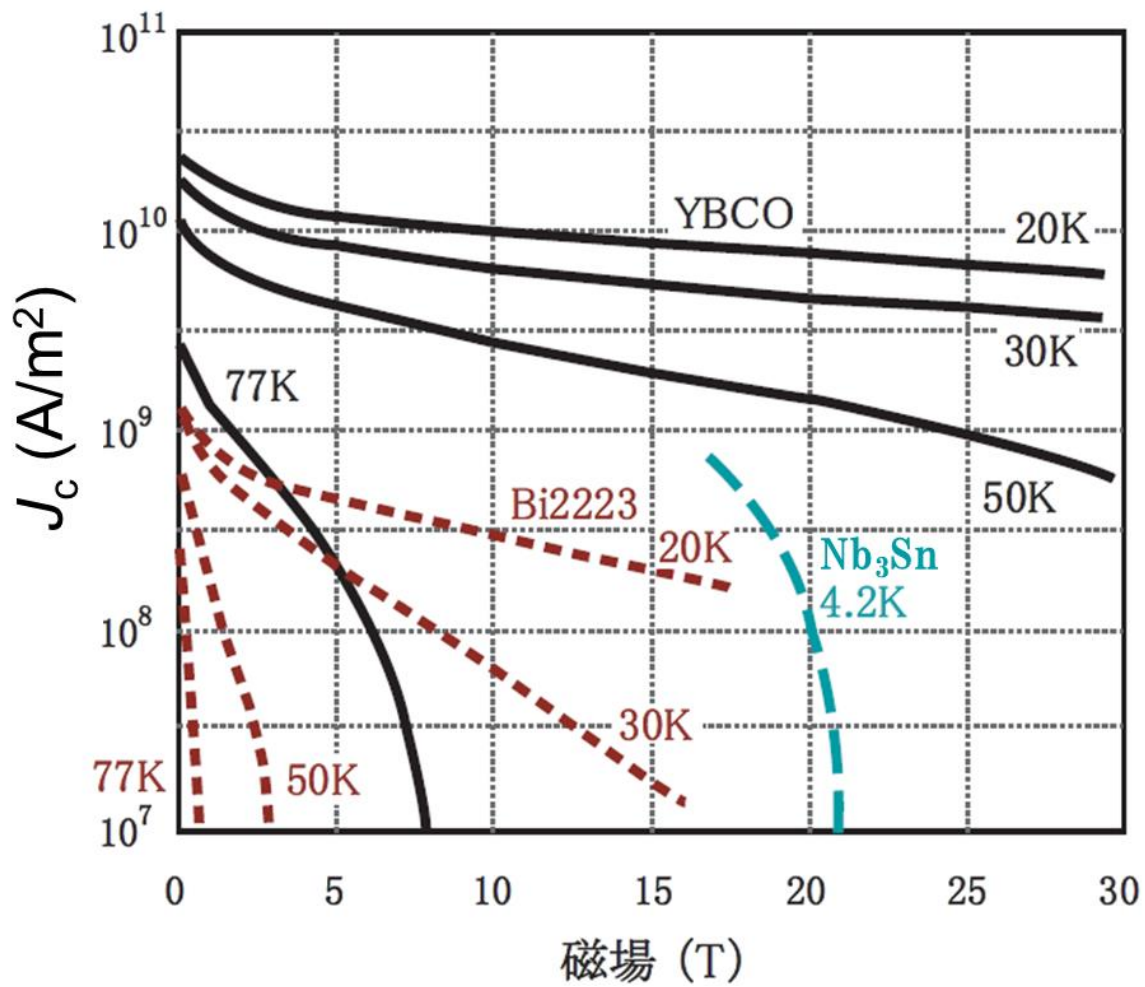


Figure 1-4. 各材料の磁場中での J_c の比較[22].

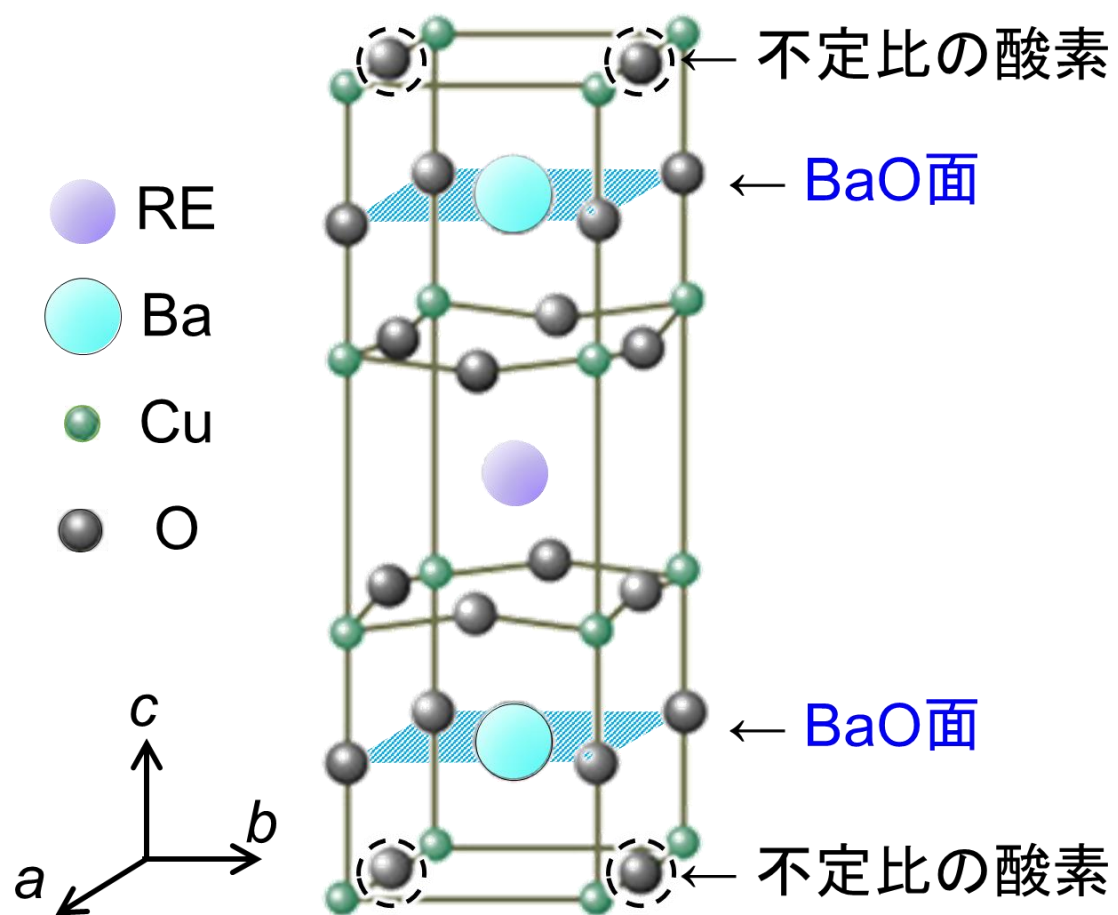


Figure 1-5. REBCO の結晶構造[24].

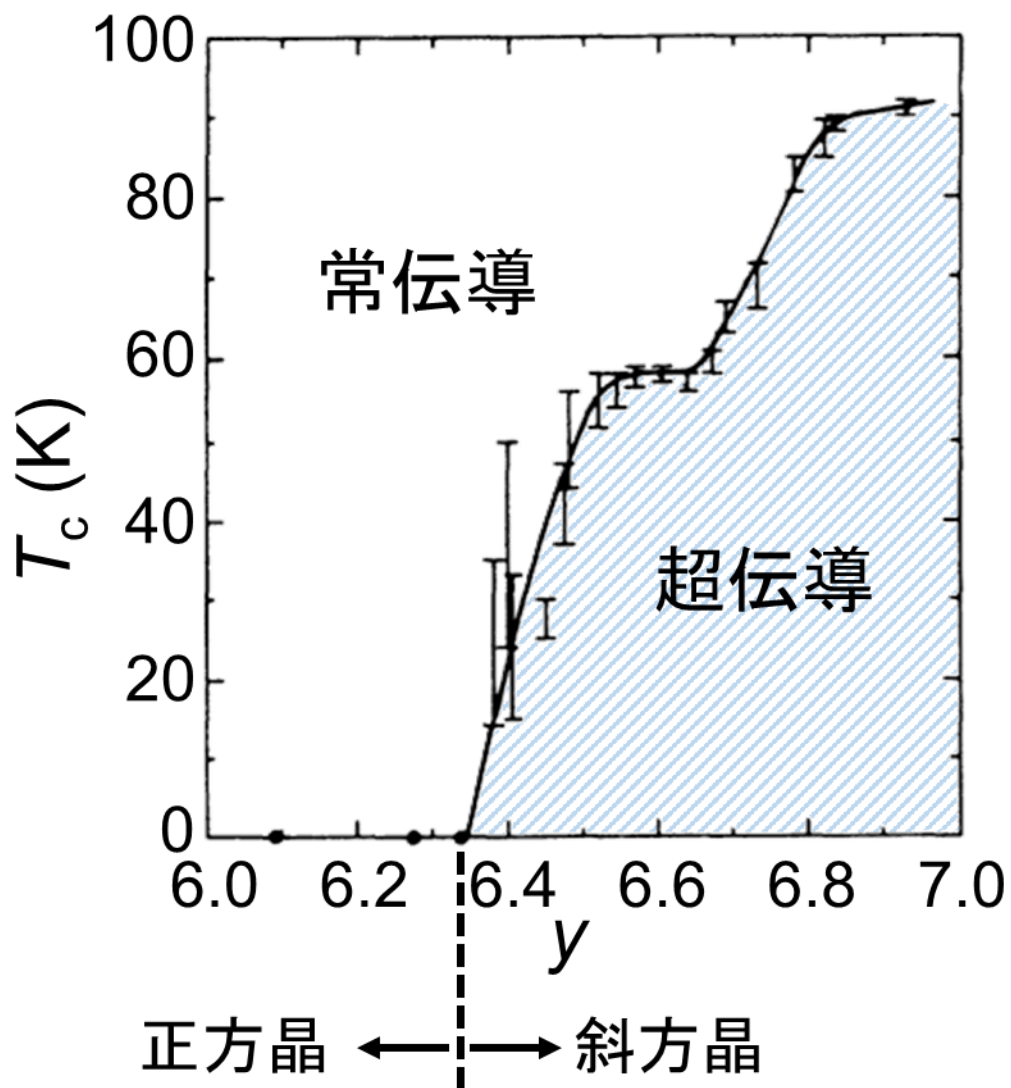


Figure 1-6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における y と T_c および結晶構造の関係[28].

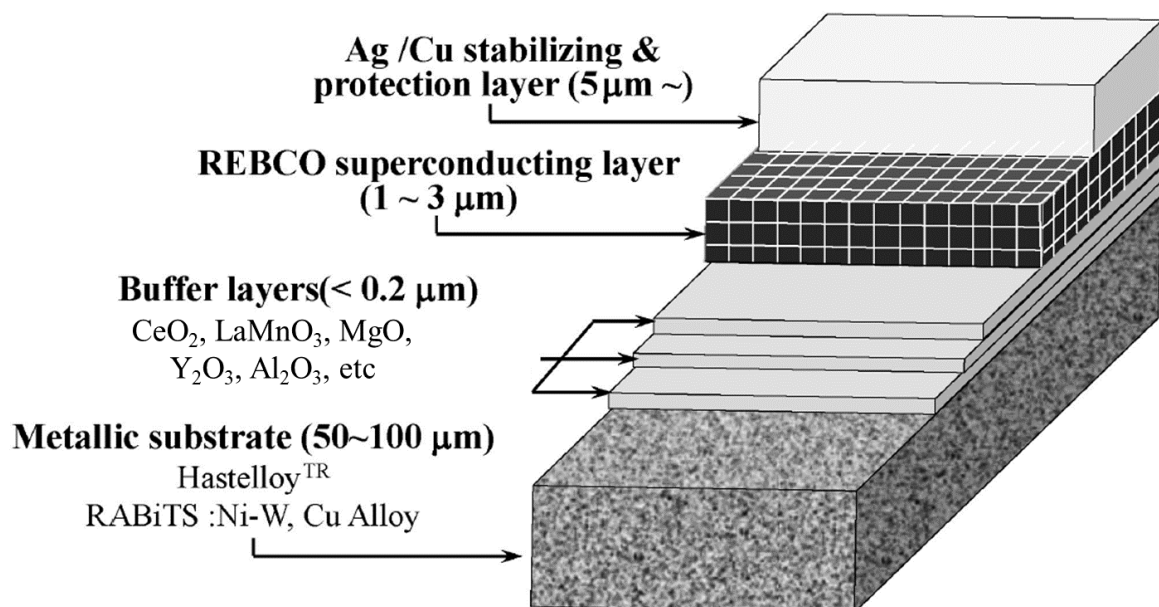


Figure 1-7. REBCO 線材の模式図[30].

Table 1-1. 各企業、大学、研究機関の超伝導線材の開発状況 [30, 51-57].

企業、大学、 研究機関	基板	超伝導層 作製方法	超伝導材料	線材長 (m)	77 K における I_c (A/cm) (c 軸方 向の 印加磁場 (T))	参考 文献 (報告年)
ISTEC	IBAD- MgO	PLD	EuBCO + BaHfO ₃	93	124 (3)	[30] (2016)
		MOD	YGdBCO + BaZrO ₃	124	50 (3)	[30] (2016)
(株) フジクラ	IBAD- MgO	PLD	GdBCO	1040	580 (0)	[53] (2017)
昭和電線ケーブル システム (株)	IBAD- MgO	MOD	YGdBCO + BaZrO ₃	500	300 (0)	[51] (2014)
SuperPower	IBAD- MgO	MOCVD	GdBCO + BaZrO ₃	1065	282 (0)	[54] (2017)
SuperOx Japan	IBAD- MgO	PLD	GdBCO	1010	300 (0)	[30] (2016)
SuNAM	IBAD- MgO	MBE	GdBCO	1000	625 (0)	[55] (2017)
Shanghai Jiao Tong Univ.	IBAD- MgO	PLD	REBCO	1000	300 (0)	[56] (2017)
amsc	RABiTS	MOD	REBCO	570	460 (0)	[30] (2016)
STI	IBAD- MgO	MBE	REBCO	12	400 (0)	[57] (2017)
THEVA	ISD	MBE	DyBCO	60-100	550-650 (0)	[51] (2014)
Deutsche Nanoschicht, KIT	RABiTS	MOD	REBCO	20	260 (0)	[52] (2017)

Table 1-2. REBCO 線材の接続手法の模式図と R_j の比較[60, 63, 67].

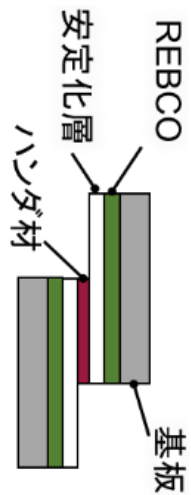
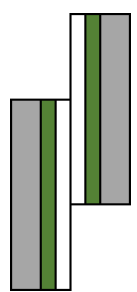
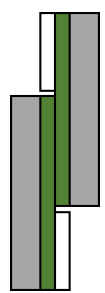
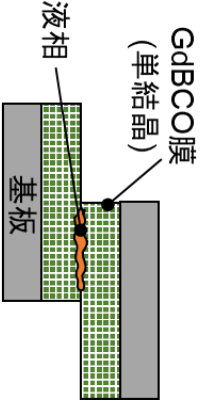
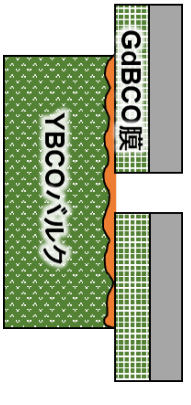
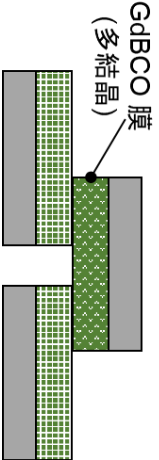
	ハンダ材を介した接続[60]	安定化 Ag 層を介した接続[63]	超伝導接続[67]
断面模式図			
77.3 K における R_j	$9.0 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$	$3.7 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$	$1.6 \times 10^{-17} \Omega \text{ cm}^2$

Table 1-3. REBCO 系超伝導線材の超伝接続に関する先行研究の比較[67, 68, 70].

	GdBCO 線材の融着接続[67]	YBCO バルクの溶融接続[68]	GdBCO 多結晶膜を介した接続[70]
接続方法の 断面模式図			
優位性 (値はいずれも 77.3 K におけるもの)	• $I_c = 84 \text{ A}$ • 抵抗値は $1 \times 10^{-17} \Omega$ 以下。	• $I_c = 21 \text{ A}$ • 抵抗値は $8 \times 10^{-13} \Omega$ 以下。	• $I_c = 140 \text{ A}$ • 抵抗値は $5 \times 10^{-13} \Omega$ 以下。 • 短時間プロセス（全行程がおよそ 1 日で終わる）。
課題	• 液相を介するため、組織の制御が困難。 • 作製プロセスが複雑（レーザー加工、酸素アニール 350 h）。	• バルクはフレキシブルではないため電磁石への応用が困難。 • 液相を介するため、組織の制御が困難。 • 長時間プロセス（酸素アニール 100 h）。	• 接続界面に空隙および第二相 (Gd_2O_3, CuO) が生成する。

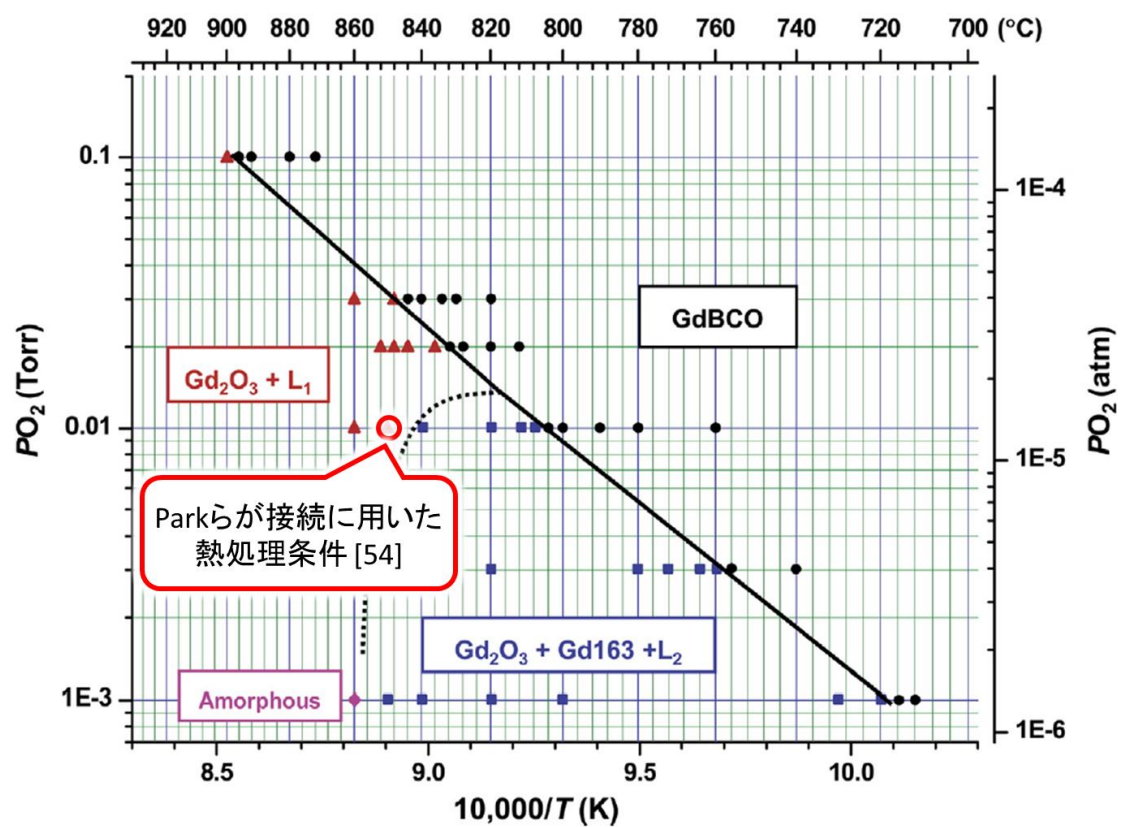


Figure 1-8. 温度と PO_2 に対する GdBCO の平衡状態図[74].

第2章 実験方法

本章では、第1章で示した既存の超伝導接続における組織制御の課題を解決し得る新たな接続手法を提案する。また、試料の作製条件と評価方法について述べる。

2.1. 前駆体膜を利用した接続手法の提案

Figure 2-1 に本研究で提案する「前駆体膜を利用した接続」の模式図を示す。本研究では、Gd、Ba、Cu、O で構成される非晶質もしくは GdBCO の多結晶からなる前駆体膜を GdBCO 線材の GdBCO 層の表面に追加堆積した試料を用意し、それらを対向させ、対向部を一軸加圧しながら前駆体膜に結晶化熱処理を施すことで接続を試みた。本手法の基本概念は、対向した 2 つの前駆体膜の結晶化熱処理によって、下地の GdBCO 表面から前駆体膜をエピタキシャル成長させると同時に、接続界面にて 2 つの前駆体膜の原子を固相拡散させることで GdBCO 膜を c 軸および ab 面の両方に配向させて接続することである。前駆体から GdBCO への相変態と接続とを同時に行う本手法では、結晶化熱処理条件の制御による生成相の制御が可能となることから、接続界面における第二相の生成の抑制が可能になると期待される。また、非晶質から GdBCO 相への相変態時の体積収縮を利用することで、接続界面における空隙の発生を抑えることもできるものと期待される。

GdBCO 多結晶を介した接続[70]では GdBCO の微結晶を対向させて 2 つの試料を接続しているのに対し、本研究では非晶質を対向させて結晶化して接続を試みる。

2.2. 接続試料の作製方法

2.2.1. 前駆体膜の作製

Figure 2-2 に本研究で用いた GdBCO 線材及び前駆体膜の模式図を示す。本研究にて使用する GdBCO 線材および前駆体膜は、SuperOx Japan 合同会社に提供していただいた。基板は $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}^{\text{TM}}$ であり、 CeO_2 表面に GdBCO を堆積させたもの（以下、GdBCO 線材と表記）と、GdBCO 線材表面に前駆体膜を堆積させたもの（以下、前駆体膜/GdBCO 線材と表記）を提供していただいた。なお、中間層、GdBCO 層、前駆体膜の膜厚はそれぞれ Figure 2-2 中に示した通りであり、線材の幅は 12 mm である。

GdBCO 膜および前駆体膜の作製は PLD 法により行われた[40–42]。Figure 2-3 に PLD 法の概略図を示す。 PO_2 を 50 Pa に調整した真空チャンバー内に $GdBa_{1.8}Cu_3O_x$ ターゲットを設置し、XeCl (308 nm) のエキシマレーザーをエネルギー密度 2 J/cm^2 、周波数 200 Hz でターゲットに照射することで被照射部分を分子・原子・イオン等に分解して、プラズマプルームとして放出し、ヒーターを用いて温度を調整した基板表面に GdBCO 膜および前駆体膜を堆積させた。GdBCO 膜および前駆体膜を作製する際の基板温度はそれぞれ 1123、573 K であり、膜厚は Figure 2-2 に示す通りそれぞれ $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

2.2.2. 接続

Figure 2-4 に試料ホルダーおよび重錘式縦型炉の外観および構成模式図を示す。2.2.1. 節で得られた前駆体膜/GdBCO 線材を金属用ハサミを用いて幅 6 mm、長さ 15 mm に切断したものを 2 つ用意し、それぞれの前駆体膜表面を向かい合わせて長手方向に 5 mm 重ね、Figure 2-4 (a)に示す上下組み合わせの試料ホルダーに設置した。なお、接続熱処理時に試料が高温で一軸加圧されることにより、試料裏面の金属基板とインコネル製の試料ホルダー表面が接着し、試料が取り出せなくなる恐れがあるため、Figure 2-4 (b)に示すように試料と試料ホルダーの間に接着防止用の GdBCO 線材を挿入した。

次に、試料ホルダーを Figure 2-4 (c)の外観写真および Figure 2-4 (d)の模式図に示される炉の中に挿入し、炉の上に 30 kg のおもりを乗せた。対向部の面積が $30\text{ mm}^2 (=6\text{ mm} \times 5\text{ mm})$ 、対向部にかかる荷重が 30 kg であることから、対向部に印加される圧力（以下、印加圧力と表記）は 9.8 MPa と見積もられる。この印加圧力は安定化層を介した接続に関する先行研究において、0.7~13 MPa の範囲において最も接続抵抗が低減する条件を参考にした[65, 66]。

試料対向部に圧力が印加されている状態で、炉内の PO_2 が 5000 Pa になるように Ar ガス（純度は 99.999%）と O_2 ガス（純度は 99.95%）を混合したガスを 1.5 L/min の流量で流入し、30 min のガス置換を行った。その後、Figure 2-5 に示す熱処理条件で前駆体膜の結晶化および接続を試みた。具体的には、炉の温度を 1093 K まで 15 K/min で昇温し、90 min 保持した後、炉冷した。熱処理時の温度は、MOD を用いた REBCO 線材の接続に関する先行研究において、接続面積率が最大となる温度を参考にした[77]。また、接続熱処理時の PO_2 は、Figure 2-6 に示す YBCO および GdBCO の温度および PO_2 に対する平衡状態図において GdBCO が安定に存在するとされている条件を参考にした[74]。

2.2.3. 酸素アニール

Figure 2-7 に酸素アニール用の管状電気炉の模式図を示す。2.2.2.節で得られた試料を炉内に入れ、Figure 2-8 に示す熱処理条件で酸素アニールを行うことで、GdBCO 結晶中に酸素ドーピングを行い、結晶構造を正方晶から斜方晶に転移させることで超伝導特性の付与を試みた。炉内に試料を設置した後、炉内に O_2 ガス（純度は 99.95%）を 1 L/min の流量で流入し、10 min のガス置換を行った。その後、炉の温度を 773 K まで 10 K/min で昇温し、12,000 min（200 h）保持した後、炉冷した。酸素アニールの温度と保持時間は、第 1 章の 1.5.節で示した超伝導接続の先行研究を参考にした[67, 68, 70]。

2.3. 評価方法

2.3.1. 前駆体膜/GdBCO 線材の評価

接続前の前駆体膜/GdBCO 線材の組織情報を取得しておくことは、接続後の実験結果を考察するために重要である。本研究では接続試料の作製に先立って、前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析、断面観察を行った。

2.3.1.1. XRD を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析

本研究にて使用した前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析には、X 線回折（X-ray diffraction: XRD）装置を用いた。Figure 2-9 (a)に XRD 装置の概略図を、Figure 2-9 (b)に XRD の原理図を示す[78]。XRD 測定では、X 線管球から放出された X 線を試料に対して角度 θ で入射させ、角度 2θ で散乱される X 線を検出する。試料を構成する結晶の面間隔を d 、X 線の波長を λ とした時、X 線 AOB と X 線 A'O'B'の光路差 PO'Q の長さは $2d\sin\theta$ で表される。この光路差が波長の整数倍すなわち $n\lambda$ (n は任意の整数) に等しい時、散乱 X 線の位相が揃う回折現象が起こり、X 線の強度が強い回折ピークとして検出される。試料の角度 θ および検出角 2θ を変えながら X 線強度を測定することにより、得られた回折パターン各ピークの位置からそれぞれ d を求めることができる。格子定数 a 、 b 、 c を有する結晶における (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} は式(2-1)で与えられるため、 $a=b$ とすれば正方晶の、 $a=b=c$ とすれば立方晶の d を求めることができ、逆に結晶構造が既知な材料については格子定数を求めることができる。ここで (hkl) 面とは、 a 軸、 b 軸、 c 軸とそれぞれ a/h 、 b/k 、 c/l で交差する面のことである。

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{式(2-1)}$$

本研究における XRD の測定条件は Table 2-1 に示すとおりであり、用いた装置は Rigaku 社製の RINT2200HF である。得られた回折ピークの分析には、国際回折データセンター（International centre for diffraction data: ICDD）が提供しているデータベース（ICDD カード）を使用し、*c* 軸配向した GdBCO の存在の確認と前駆体膜の構成要素の考察を行った。

2.3.1.2. TEM を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の断面観察

本研究にて使用した前駆体膜/GdBCO 線材の断面観察には、透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscope: TEM）を用いた。本研究における TEM 観察の手順は、(a)薄膜加工、(b)TEM 像の取得、(c)電子線回折図形の取得、(d)組成分析、である。以下にそれぞれの詳細を示す。

(a) 薄膜加工

TEM は試料に電子線を透過させる観察手法であるため、観察に先立って試料の薄膜加工が必要である。本研究における試料の薄膜加工には、集束イオンビーム（Focused ion beam: FIB）装置を用いた[79]。FIB 装置は細く絞った Ga イオンビームを試料に照射することで試料を削り、精密な加工を行うことができる。なお、本研究で用いた FIB 装置は本学の超顕微解析研究センターにある FEI 社製の Quanta 3D 200i であり、加速電圧は 30 kV とした。

(b) TEM 像の取得

Figure 2-10 (a)に明視野（Bright field: BF）TEM 像を取得する際の光線図を示す[80]。電子銃から電子ビームが高加速電圧で放出され、収束レンズで絞られた後、薄く加工した試料（図中、赤色の矢印）に入射する。入射した電子は試料を通り抜ける透過電子と、面間隔 *d* の結晶面で回折する弾性散乱電子に分かれる。透過電子および弾性散乱電子は対物レンズの後焦点面で一度収束した後、再度広がる。中間レンズの焦点を対物レンズの像面に合わせ、投影レンズで拡大することで、スクリーン上に TEM 像を映し出すことができる。この時、後焦点面上に対物絞りを挿入することで透過波の情報のみを抽出することができ、試料の結晶方位ずれなどを反映した BF-TEM 像が得

られる。一方、透過波以外で結像した像は暗視野（Dark field: DF）TEM 像といい、選択した回折反転に対応する面方位をもつ結晶が明るく観察される。

本研究では前駆体膜/GdBCO 線材の断面 TEM 観察を行い、前駆体と下地の GdBCO との界面組織や前駆体膜表面の形態などを評価した。なお、本研究で用いた TEM は本学のカーボンニュートラル・エネルギー国際研究所にある JEOL 社製の JEM-ARM 200F であり、加速電圧は 200 kV とした。

(c) 電子線回折図形の取得

Figure 2-10 (b)に制限視野電子線回折図形（Selected area electron diffraction patterns: SAEDPs）を取得する際の光線図を示す[80]。TEM における回折図形は後焦点面に現れるが、TEM の対物レンズの焦点距離は数 mm と短いため、中間レンズの焦点を対物レンズの後焦点面に合わせることで、回折図形をスクリーン上に結像させる。この時、光路途中の拡大像に制限視野絞りを挿入することで、絞りで制限された部分に対応した試料領域のみからの回折図形を得ることができる。ここで得られる回折図形を SAEDPs と呼ぶ。透過波の斑点から(*hkl*)由来の回折斑点までの距離を R_{hkl} 、試料からスクリーンまでの距離を L 、入射電子線の波長を λ 、面間隔を d とすると、これらの間には式(2-2)の関係成り立つ[80]。式(2-2)から、SAEDP におけるそれぞれの回折斑点の指数付けを行うことができ、観察領域の結晶構造を同定できる。

$$R_{hkl} d_{hkl} = L \lambda \quad \text{式(2-2)}$$

Figure 2-11 に単結晶・多結晶・非晶質から取得される回折図形の模式図をそれぞれ示す[80]。試料が結晶のような周期配列を有している場合は、その周期性に応じて Figure 2-11 (a)に示すようにとびとびの方向にのみ回折斑点が現れる。多結晶の場合は、入射方位の異なる回折図形が重なり合って Figure 2-11 (b)に示すようにリング状の回折図形が得られる。非晶質の場合は、明瞭なスポットやリングは現れず、Figure 2-11 (c)に示すようにぼんやりとしたハローパターンが得られる。

本研究では、前駆体膜/GdBCO 線材の断面 TEM 観察を行った視野内において、複数の SAEDPs を取得することで前駆体膜の構成要素および結晶構造を調査した。なお、本研究で得られた SAEDPs の解析には、ICDD カードと SAEDPs のシミュレーションソフトである ReciPro とを用いた。

(d) 組成分析

本研究における試料の組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析法 (Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS) を用いた[79]。試料に電子線を入射させた時、入射電子により原子の内殻電子が励起され、電子軌道の一部に空孔が生じる。その空孔を埋めるために外殻電子が内殻に遷移し、その時遷移した軌道間のエネルギー準位に相当するエネルギーを有する特性 X 線が放出される。この特性 X 線のエネルギーは元素に依存した固有の値であるため、特性 X 線のエネルギーを評価することにより観察領域の構成元素の分析が可能となる。また、電子線を細く絞って試料表面を走査する走査透過型電子顕微鏡法 (Scanning transmission electron microscopy: STEM) と EDS を組み合わせることで、元素の分布を表す元素マップを取得することができる。

本研究では、前駆体膜/GdBCO 線材の断面 TEM 観察を行った視野において元素マップを取得することで、前駆体膜の構成元素を同定した。

2.3.2. 接続試料の評価

本研究では、接続試料について、 T_c および I_c 測定のほか、機械強度の測定を行った。また、接続試料の接続部を剥がした後、接続面積率の計測、接続部の表面および断面観察、対向部および非対向部の酸素量の同定を行った。ここで、本研究における接続試料の各部位の呼び名について説明する。Figure 2-12 (a)に示す接続試料の模式図において、赤色の斜線部および青色の斜線部で示される領域をそれぞれ「対向部」および「非対向部」と呼ぶ。Figure 2-12 (b)に示す剥がした後の接続試料の模式図において、赤色の斜線部および青色の斜線部で示される領域をそれぞれ「接続部」および「非接続部」と呼ぶ。

2.3.2.1. 四端子法を用いた接続試料の T_c および I_c 測定

作製した接続試料の T_c および I_c は、四端子法により測定した。Figure 2-13 に四端子法の概略図を示す。四端子法では、電流端子とは別に電圧測定用の端子を試料に取り付けることにより電流端子の接触抵抗や導線自体の抵抗を無視できるようになるため、本手法は抵抗が非常に小さい超伝導材料の測定に有効である。

本研究では、電流端子および電圧端子の試料表面への密着性の向上を目的として Ag を試料表面にスパッタリングした。スパッタリングに用いた装置はサンヨー電子社製の SC-701 である。電流値を 10 mA に設定し、接続試料の両面の非対向部にそれぞれ 10 min ずつ Ag スパッタリングを行った。各 Ag 電極の大きさはそれぞれ幅 1

mm、長さ 2 mm とした。接続部の抵抗値を測定するため、2 つの電圧端子は接続部を挟むように取り付けた。電圧端子間距離は 6 mm とした。電流端子および電圧端子の取り付けは、Cu の導線を In により圧着することで行った。

外部電源を用いて試料両端の端子に一定の電流 (100 μ A) を流し、ナノボルトメーターで読み取った電圧値からオームの法則により接続部の抵抗値を算出した。電流端子および電圧端子を取り付けた試料におよそ 10 K の He ガスを噴射することで冷却し、試料温度と抵抗値の関係から T_c onset および T_c zero を求めた。 T_c onset および T_c zero の定義は、それぞれ抵抗値が常伝導状態の外挿直線から外れる温度、およびゼロ抵抗が認められる温度とした[80, 81]。

I_c 測定は 77.3 K、自己磁場中で行った。接続試料の両端から流す電流値を徐々に大きくしながら接続部両端にかかる電圧値を測定し、電圧値が急激に大きくなった時の電流値を読み取ることで I_c を求めた。 I_c の定義は、「 I - V 曲線において電圧が急激に立ち上がった後のグラフを $I = V^n$ で近似し、近似曲線上で電圧値が 0.1 μ V の時の電流値」とした。また、超伝導体内の電磁現象を記述するモデルとして、ベキ乗則を考慮したモデル (n 値モデル) があり、得られる I - V 曲線から式(2-3)を用いて n 値を算出できる[83]。

$$V = V_c \left(\frac{I}{I_c} \right)^n \quad \text{式(2-3)}$$

ここで、 V_c は I_c を定義する基準値であり、本研究における V_c は 0.1 μ V である。 n 値は、超伝導状態から常伝導状態への転移の鋭さを示す指標であり、 n 値が小さいことは測定回路内における超伝導特性の均一性が低いことを意味する。超伝導特性が不均一な電磁石を MRI や NMR に用いると、診断画像の不鮮明さにつながってしまうため、 n 値は大きい方が良い。

なお、 T_c 測定および I_c 測定に使用した電源は Advantest 社製の R6246 であり、ナノボルトメーターは Keithley 社製の 2182A である。本研究では、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にある 20T-SM マグネット装置を用いてこれらの値を測定した。

2.3.2.2. 引張試験による接続試料の機械的特性の評価

作製した接続試料の機械的特性の評価は、室温での引張試験により行った。Figure 2-14 に引張試験用試料の模式図を示す。接続試料の両端に穴空けパンチを用いて直径

1.5 mm の穴を空け、その穴に直径 1.2 mm の超硬合金のピンを挿入し、試料両端に挿入されたピンをそれぞれ逆方向に引っ張り、接続試料が剥がれるまで試験を行った。Figure 2-15 に接続試料の引張試験の概略図を示す。接続試料を両端から引っ張った時、接続部には式(2-4)および式(2-5)で与えられる剪断歪みおよび剪断応力が作用する[84]。

$$\text{剪断歪み } (-) = \frac{\text{引張速度 } (\mu\text{m/s}) \times \text{引張時間 } (\text{s})}{\text{試料の厚さ } (\mu\text{m})} \quad \text{式(2-4)}$$

$$\text{剪断応力 } (\text{Pa}) = \frac{\text{引張強度 } (\text{N})}{\text{接続面積 } (\text{m}^2)} \quad \text{式(2-5)}$$

得られた剪断歪みおよび剪断応力から Figure 2-16 に示すような応力-歪み曲線が得られる[76]。金属材料の場合、歪みの増加に伴い応力も比例関係で増加（弾性変形）した後に塑性変形を経て破断するのに対し、セラミックス材料は弾性変形域で破断する。よって、応力歪み曲線の形から破断した箇所が試験試料の金属の部分であるか、セラミックスであるのかを評価できる。

本研究では、接続試料が剥がれた時の剪断応力を **Peel-off stress** と定義し、実用化に求められる 500 MPa の引張応力に耐えるために必要な対向面積を **Peel-off stress** から算出した。なお、本研究で用いた引張試験機は本学の材料工学部門田中研究室にある Shimadzu 社製の AG-IS 10kN であり、試料の厚さは 4.6 μm とし、引張速度を 3.3 $\mu\text{m/s}$ にて測定し、各応力を評価した。

2.3.2.3. 光学顕微鏡を用いた対向部の表面観察

作製した接続試料をピンセットで剥がし、対向部の表面を光学顕微鏡を用いて観察した。得られた光学顕微鏡像に対して ImageJ という画像処理ソフトを用いて白色と黒色に分ける 2 値化を行い、接続部に対応する色の面積を求めて接続面積とした。なお、対向させた面積に対する接続部の面積を接続面積率と定義する。本研究で使用した光学顕微鏡は Nikon 社製の Eclipse ME600 である。

2.3.2.4. SEM を用いた対向部の表面観察

剥がした接続試料の表面観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) を用いた。Figure 2-17 に SEM の概略図を示す[79]。電子銃から放出された電子ビームは集束レンズにより細く絞られ、対物レンズによって収差を補正された状態で試料表面に照射される。電子ビームが試料表面に照射される際、試料表面から二次電子、反射電子、特性 X 線などが発生する。試料表面の情報は、走査コイルによって電子ビームを試料表面上で二次元的に操作する際に放出される二次電子などを検出することで得られる。

本研究では、本装置によって試料表面の二次電子像を取得し、試料表面における結晶の大きさ、形状、平坦性、均一性、空隙の有無、接続部の凹凸などを評価した。なお、使用した SEM は本学の超顕微解析研究センターにある Zeiss 社製の ULTRA55 である。

2.3.2.5. XRD を用いた接続試料の結晶構造解析

剥がした接続試料を金属用ハサミを用いて対向部と非対向部に切り分けた。対向部と非対向部に対してそれぞれ 2.3.1.1 節と同様に XRD 測定を行うことで結晶構造解析を行った。また、XRD 測定で得られた GdBCO の 00 l ピークの位置から各 00 l 面の面間隔を計算し、式(2-6)で表される Nelson Riley (NR) 関数を用いた外挿値から GdBCO の c 軸長を算出した[28, 85]。

$$\text{NR}(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad \text{式(2-6)}$$

得られた c 軸長と様々な酸素量 (y) の GdBCO の ICDD カードの c 軸長を比較することで、対向部および非対向部における GdBCO の y を見積もった。Figure 2-18 に ICDD カードにおける GdBCO の c 軸長と y の関係を示す。使用したカード番号および y は 01-082-2304 ($y = 6.06$)、01-080-0575 ($y = 6.44$)、04-002-2922 ($y = 6.70$)、01-082-2292 ($y = 6.99$) である。

また、XRD 測定で得られた基板以外のピークの積分強度から、GdBCO の体積分率を見積もった。積分強度は式(2-7)、GdBCO の体積分率は式(2-8)により算出した。

$$\text{各ピークの積分強度} = \text{ピーク強度} \times \text{半値全幅} \quad \text{式(2-7)}$$

$$\text{GdBCO の体積分率} = \frac{\text{GdBCO の } 00l \text{ ピークの積分強度の和}}{\text{基板以外の全ピークの積分強度の和}} \quad \text{式(2-8)}$$

2.3.2.6. TEM を用いた接続部の断面観察

剥がした接続試料の接続部における断面観察は 2.3.1.2.節と同様に TEM を用いて行った。接続部の断面 TEM 観察用の試料作製手順は Figure 2-19 に示すとおりである。まず接続試料を剥がし、接続部の表面 SEM 観察を行うことで片側の GdBCO 線材がもう片方の GdBCO 線材の一部を剥ぎ取った痕跡を探す。その領域の中央部付近から FIB を用いて幅 18 μm 、厚さ 3 μm 、高さ 10 μm の試料片を切り出し、厚さを 100 nm 程度にまで薄膜化を行った。

本研究では、得られた断面 TEM 像から接続界面の均一性や空隙の有無、生成相、結晶方位などを調査した。また、観察した範囲内において接続界面の幅あたりの空隙の幅を空隙占有率と定義し、式(2-9)により算出した。

$$\text{空隙占有率 (\%)} = \frac{\text{空隙の幅 (nm)}}{\text{接続界面の幅 (nm)}} \times 100 \quad \text{式(2-9)}$$

STEM を用いて観察する際、高角度に散乱された電子を検出する高角環状暗視野 (High-Angle Annular Dark-Field: HAADF) 法を用いることで、原子番号の 2 乗に比例したコントラストおよび格子歪みに由来するコントラストが得られる[86]。この観察手法を利用して、本研究では接続界面における歪みについても考察を行った。

第2章の図

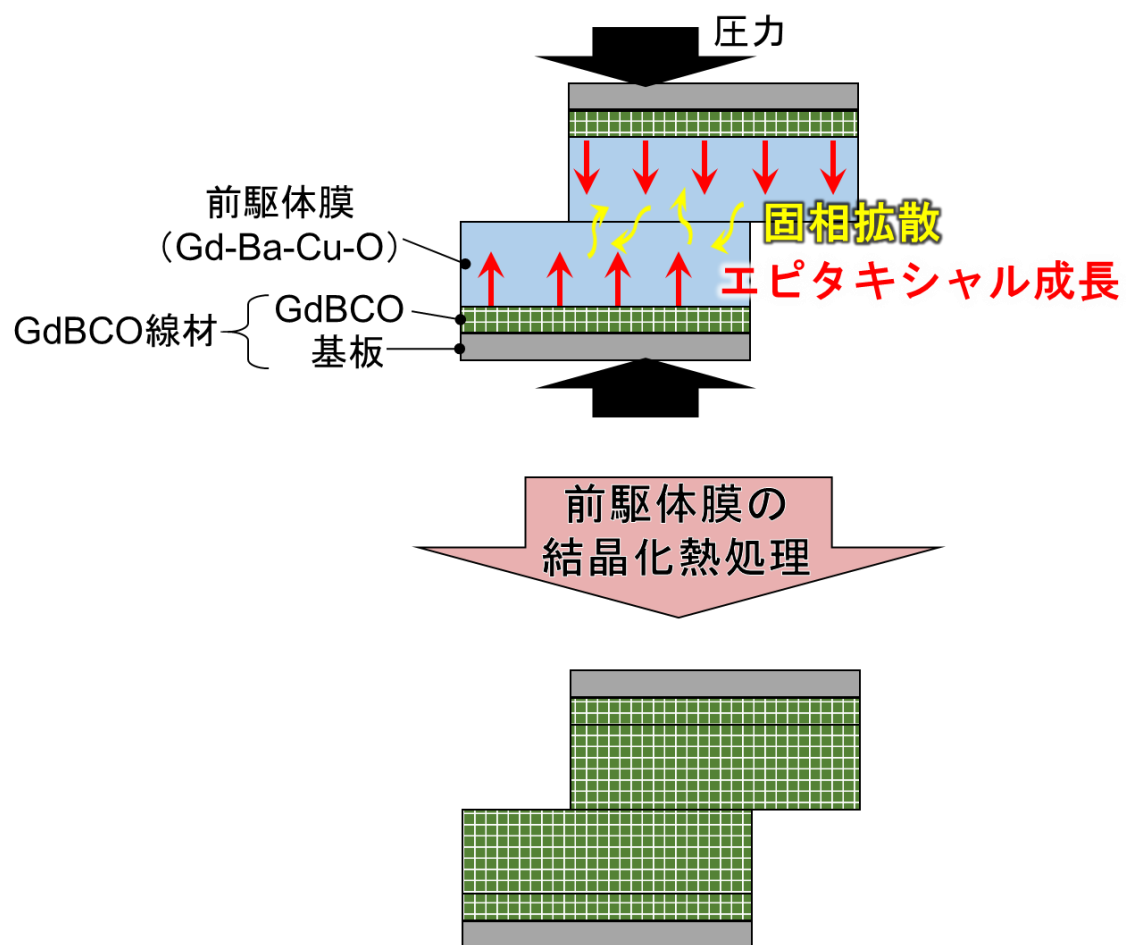


Figure 2-1. 前駆体膜を利用した接続手法の概念を示す断面模式図.

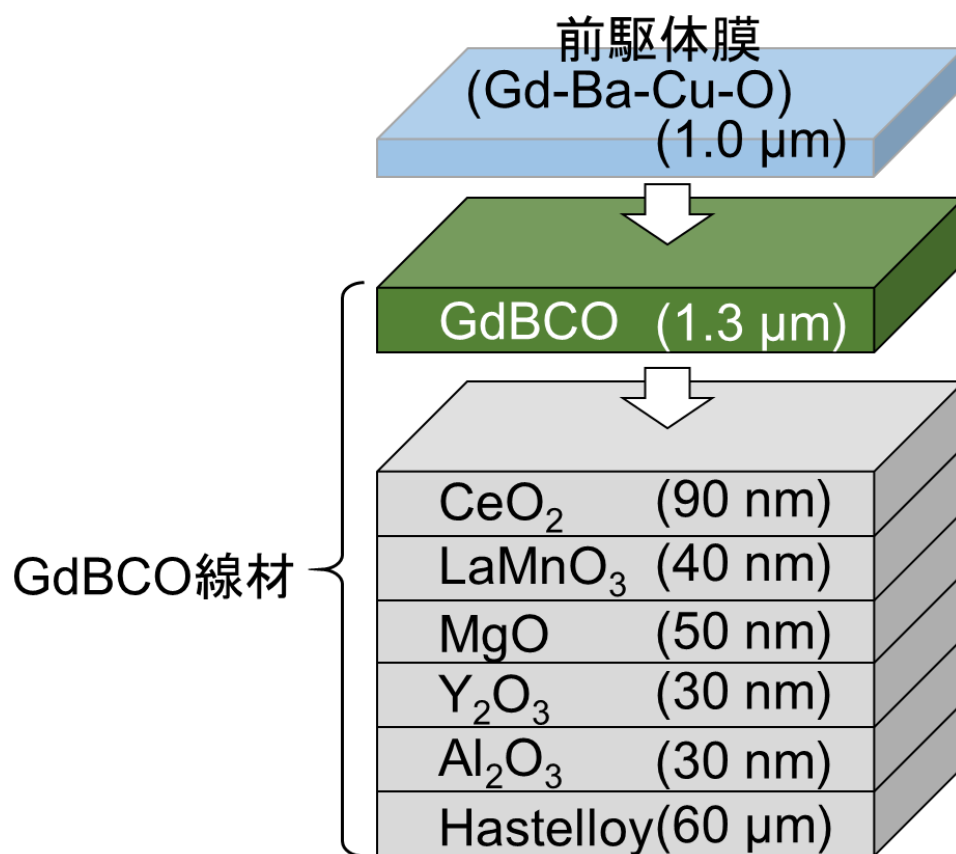


Figure 2-2. 本研究で用いた GdBCO 線材および前駆体膜/GdBCO 線材の模式図.

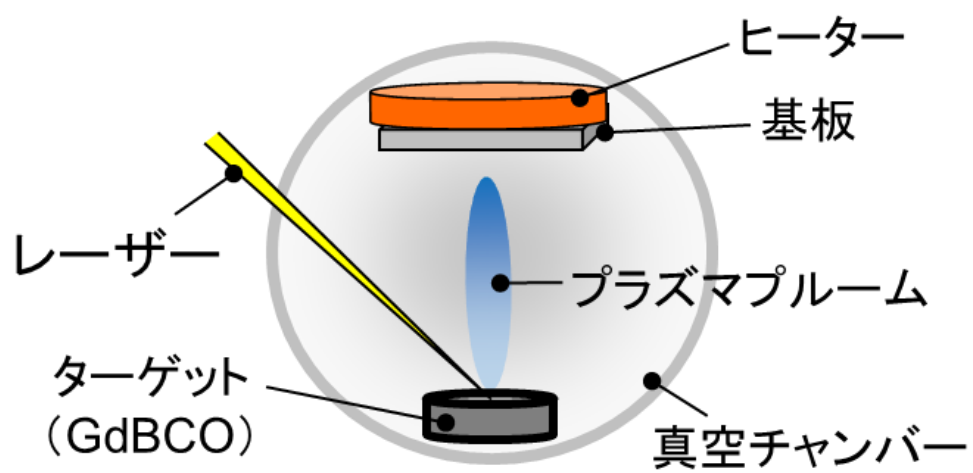


Figure 2-3. PLD 法の概略図 [39-41].

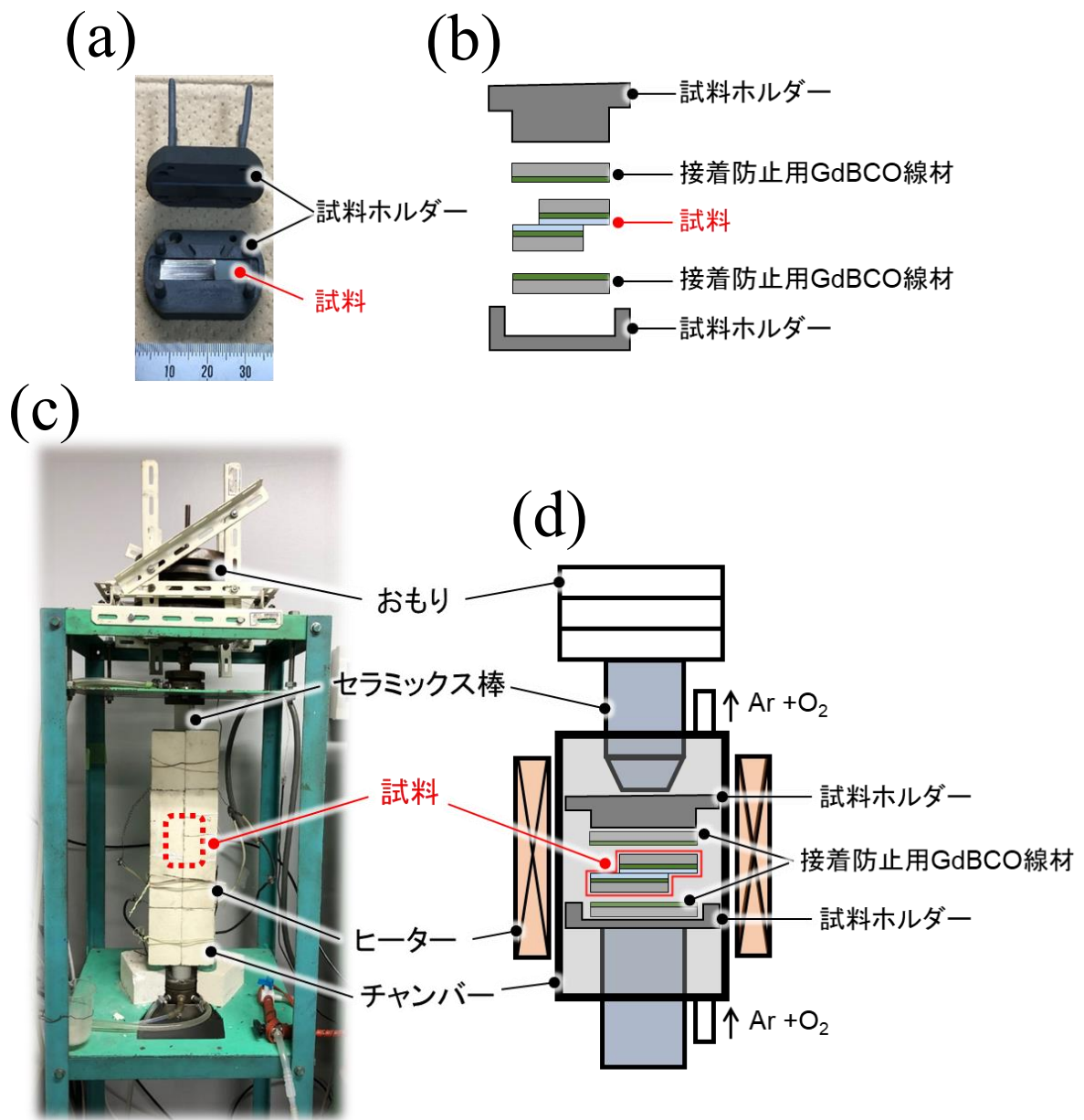


Figure 2-4. (a) 接続用の試料ホルダーの外観写真、(b) 接続時における試料ホルダー、試料、接着防止用 GdBCO 線材の断面模式図、(c) 重錘式縦型炉の外観写真と (d) 模式図.

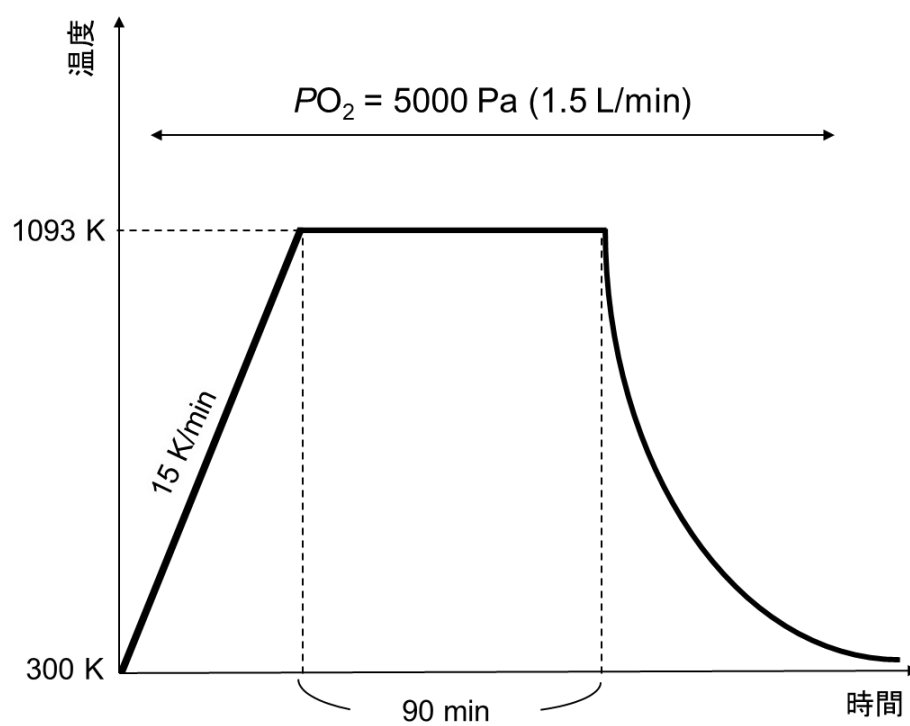


Figure 2-5. 接続熱処理の温度プロファイル.

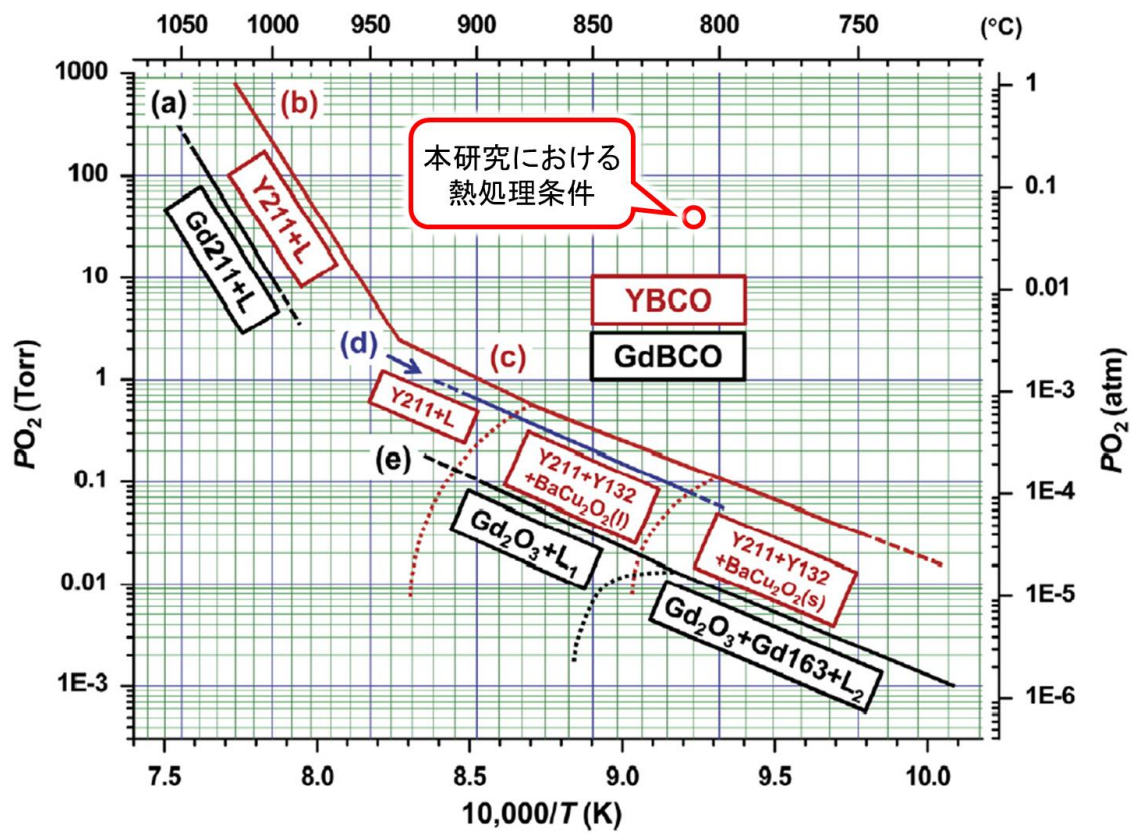


Figure 2-6. YBCO および GdBCO の温度および PO_2 に対する平衡状態図 [74].

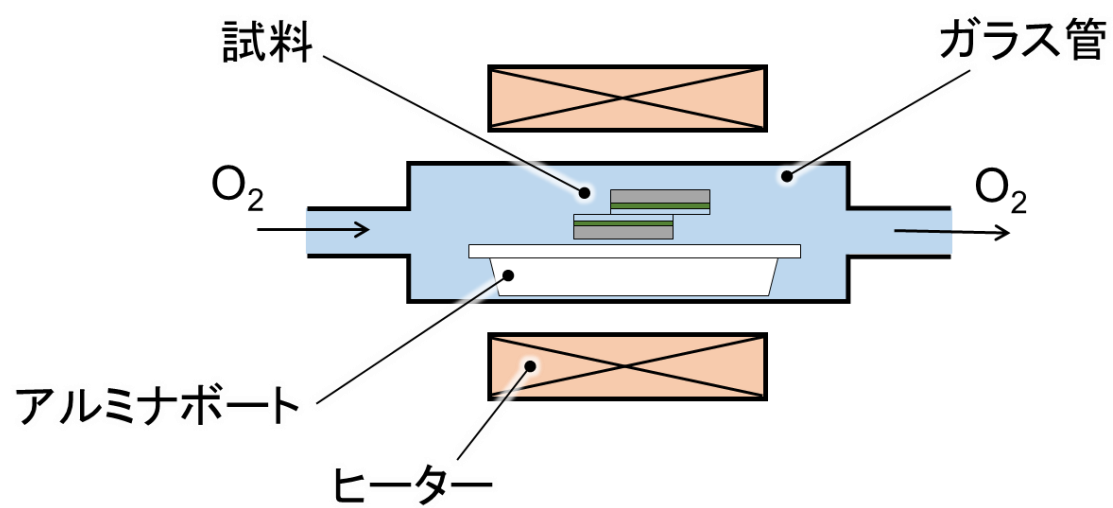


Figure 2-7. 酸素アニール用の管状電気炉の模式図.

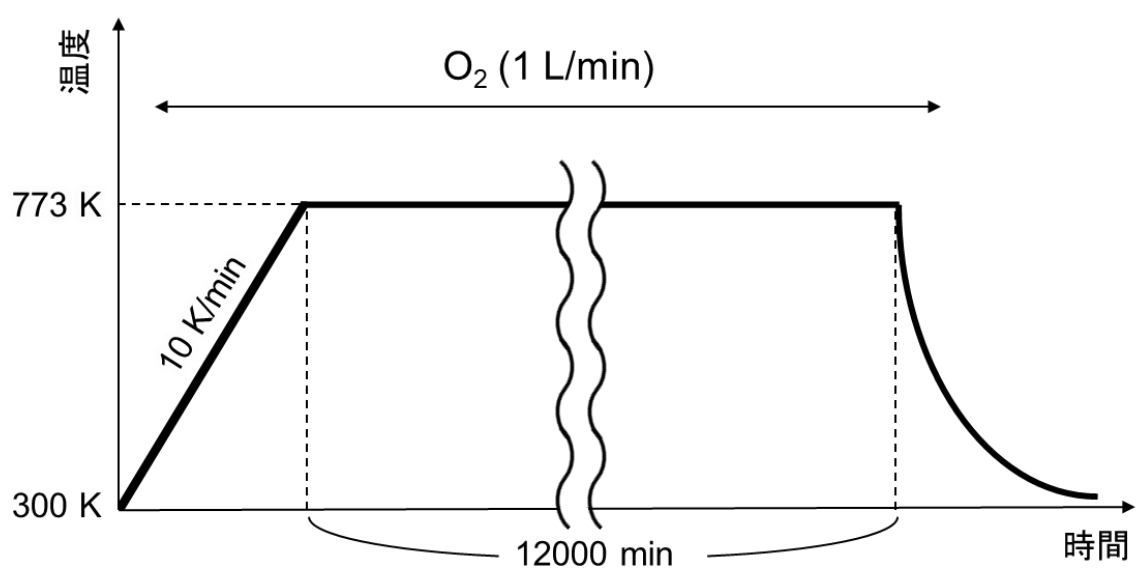


Figure 2-8. 酸素アニールの温度プロファイル.

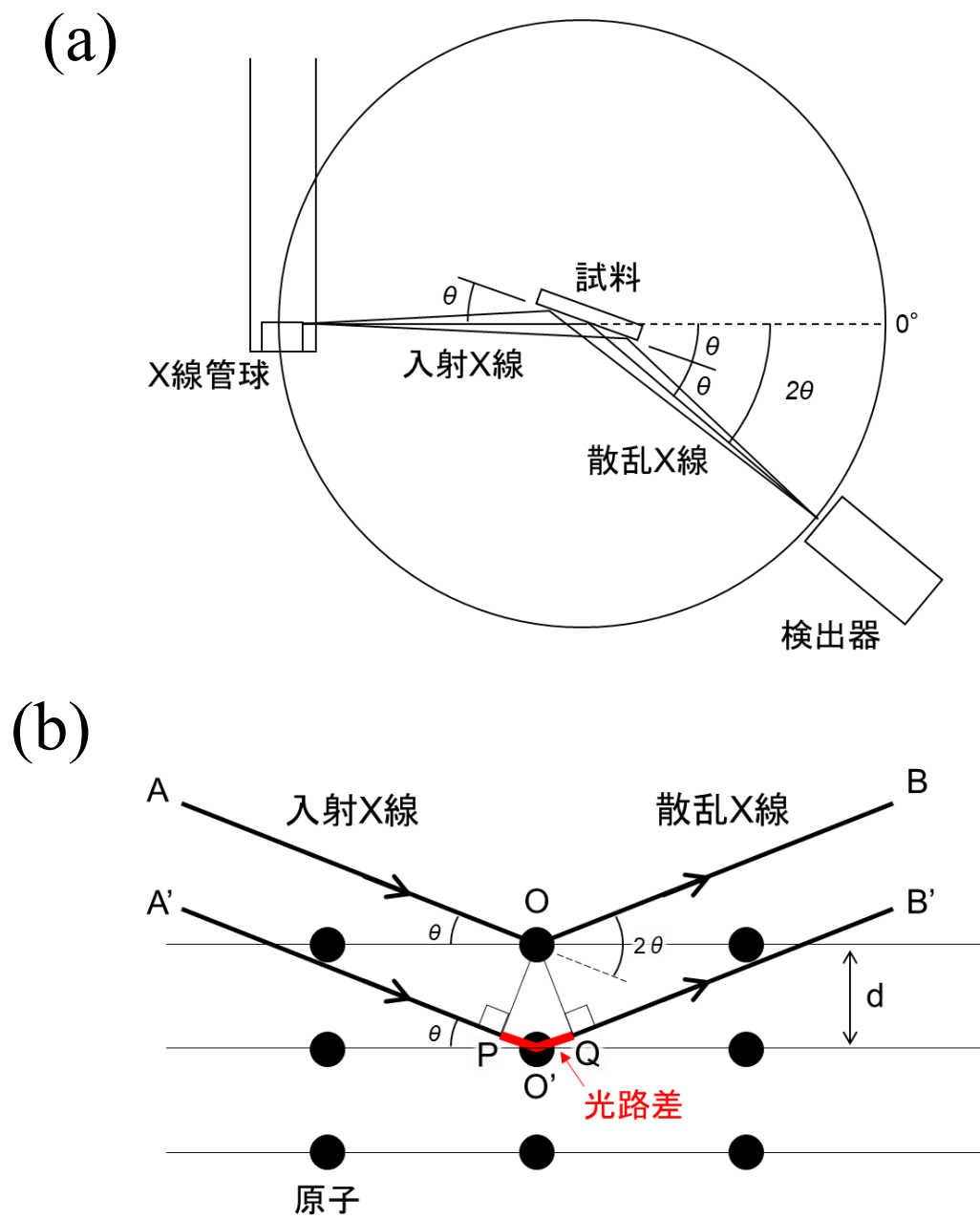


Figure 2-9. (a) XRD 装置の概略図、(b) XRD の原理図 [78].

Table 2-1. XRD 測定の測定条件.

X 線	Cu-K α 線 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
スキャン速度	1°/min
サンプリング幅	0.02°
測定範囲	5~60°
試料サイズ	6 × 5 mm ²

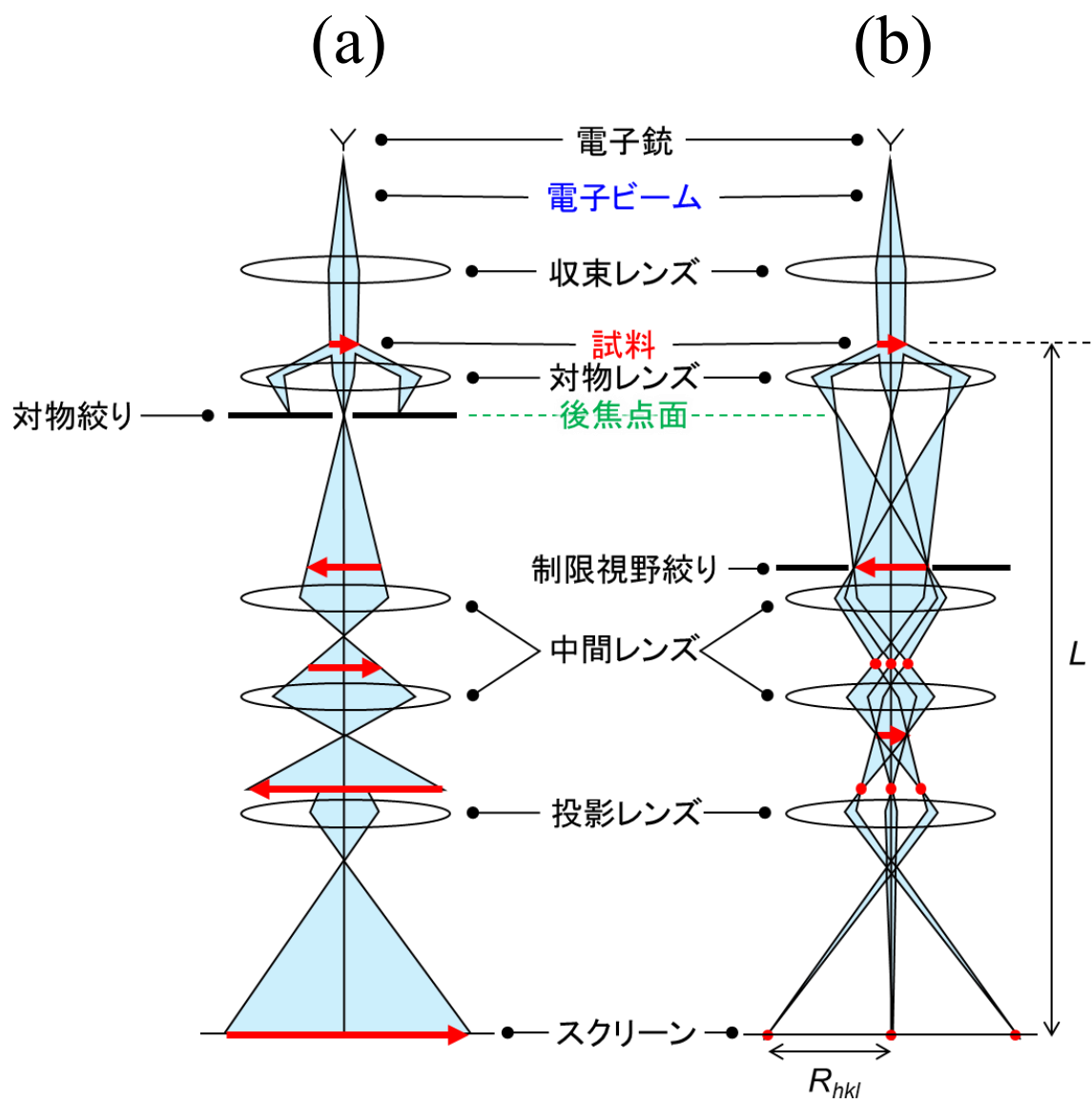


Figure 2-10. (a) BF-TEM 像および(b) SAEDPs を観察する際の光線図 [80].

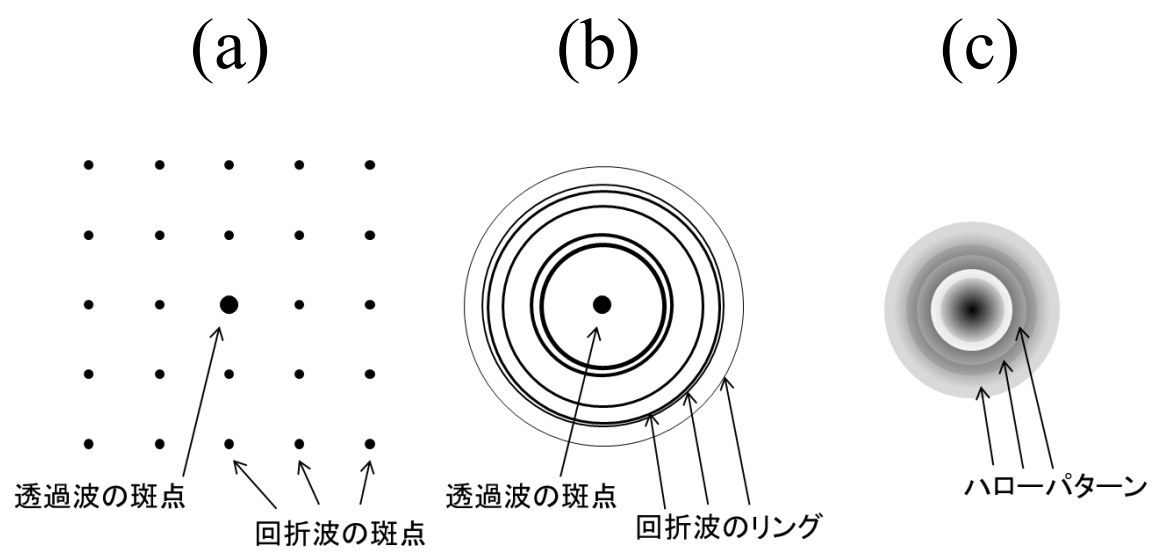
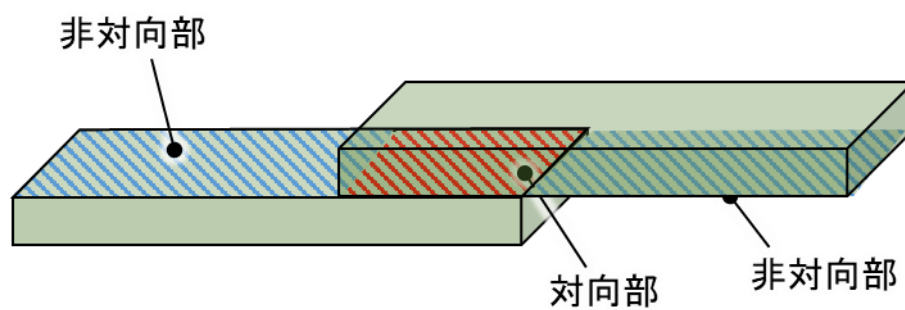


Figure 2-11. (a) 単結晶、(b) 多結晶、(c) 非晶質から取得される回折図形の模式図 [80].

(a)



(b)

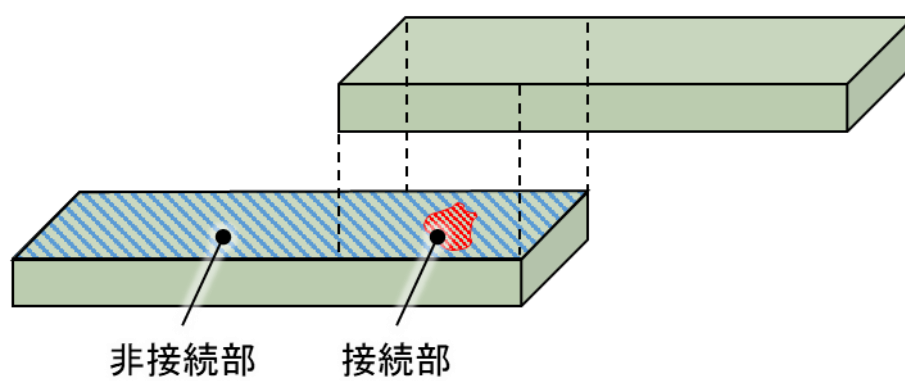


Figure 2-12. (a) 接統試料の模式図、(b) 接統後に剥がした試料の模式図.

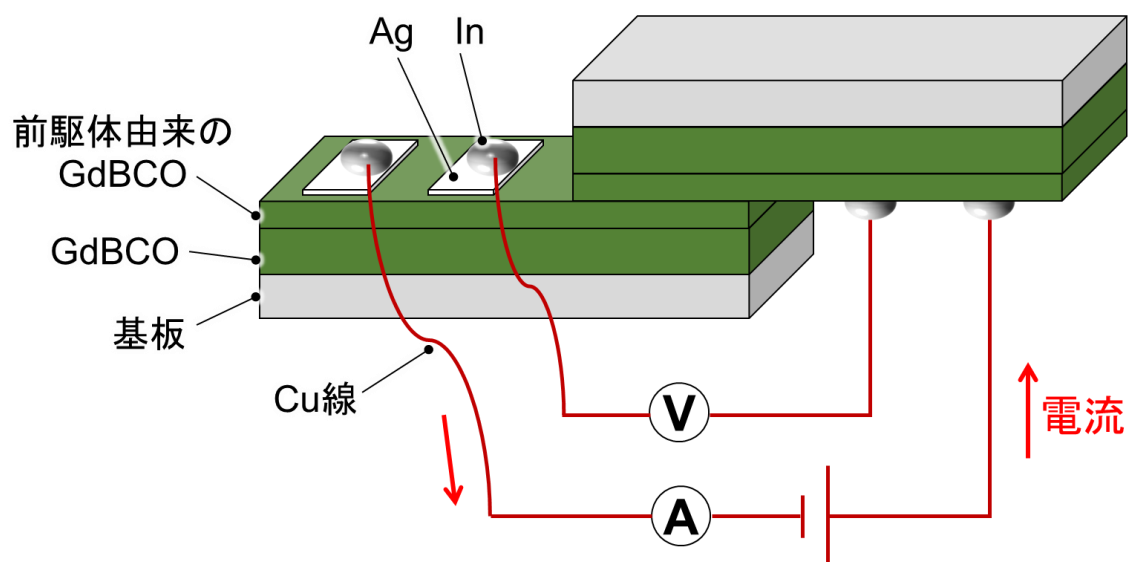


Figure 2-13. 四端子法の概略図.

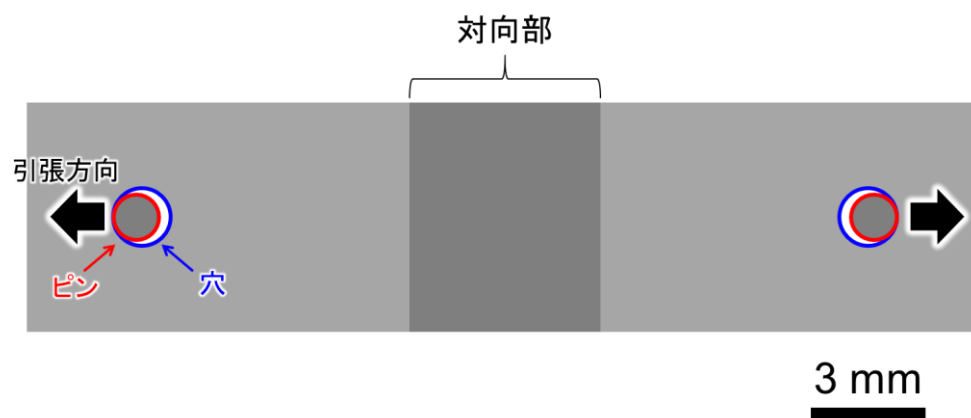


Figure 2-14. 引張試験用試料の平面模式図.

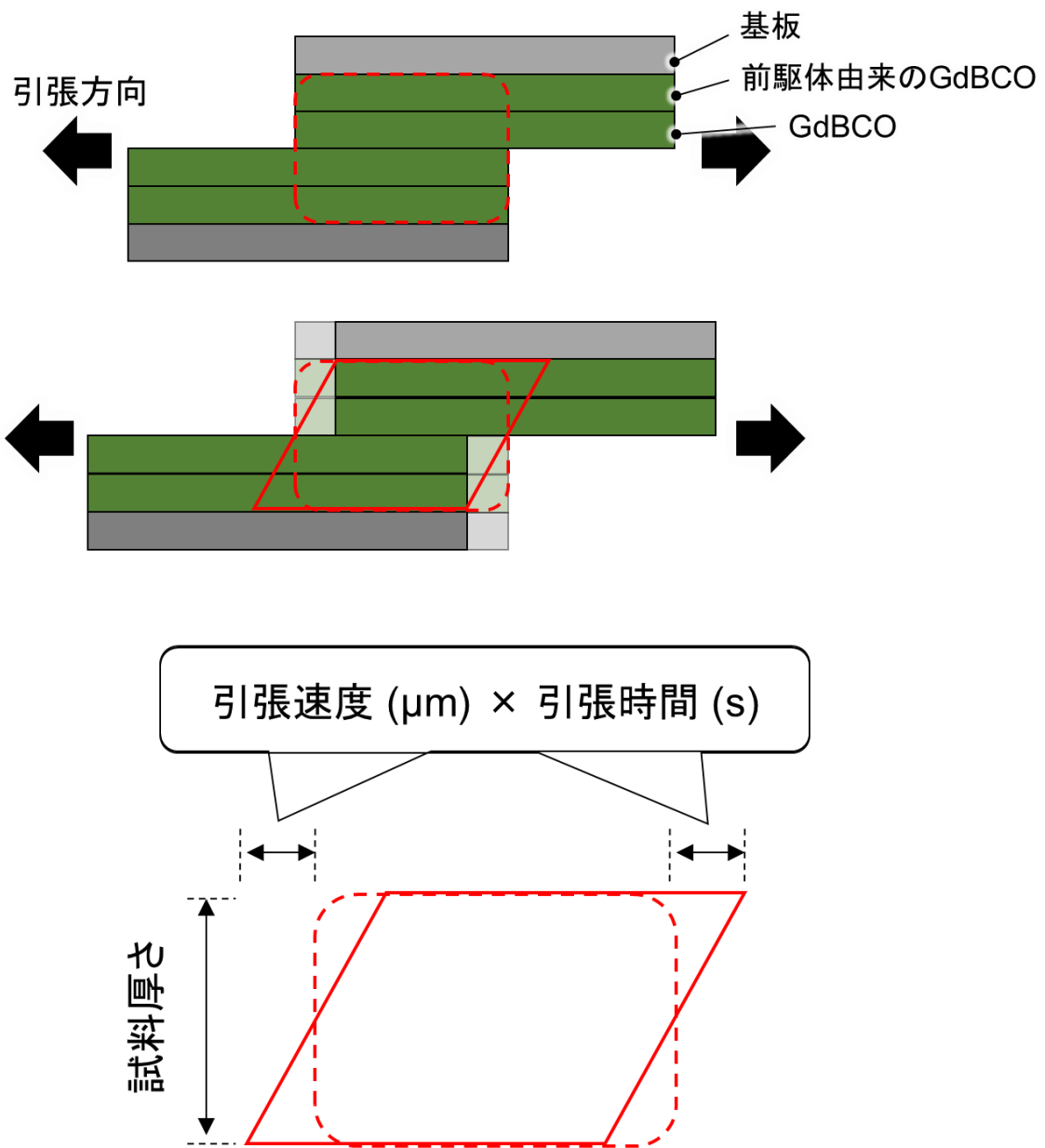


Figure 2-15. 引張試験の概略図 [84].

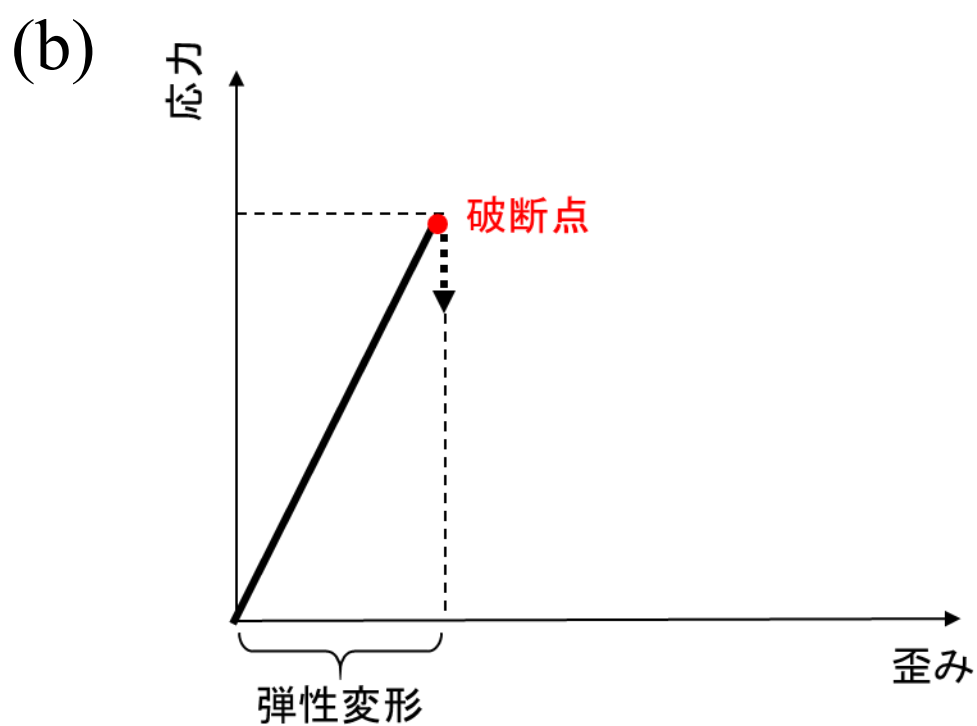
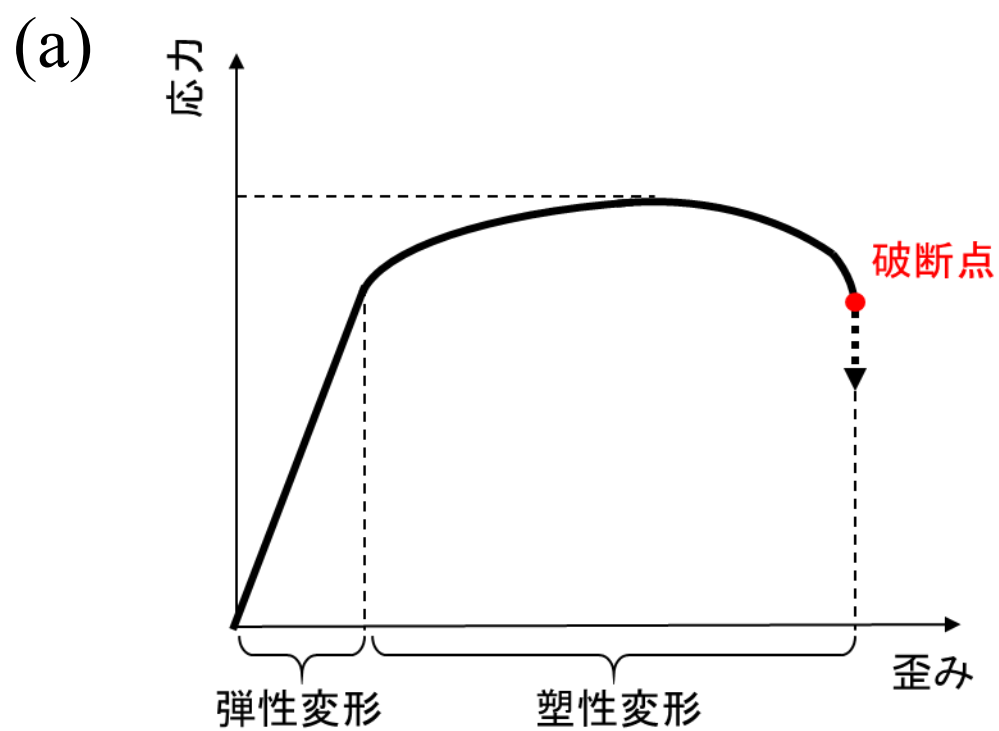


Figure 2-16. (a) セラミックスおよび(b) 金属の応力-歪み曲線の模式図 [76].

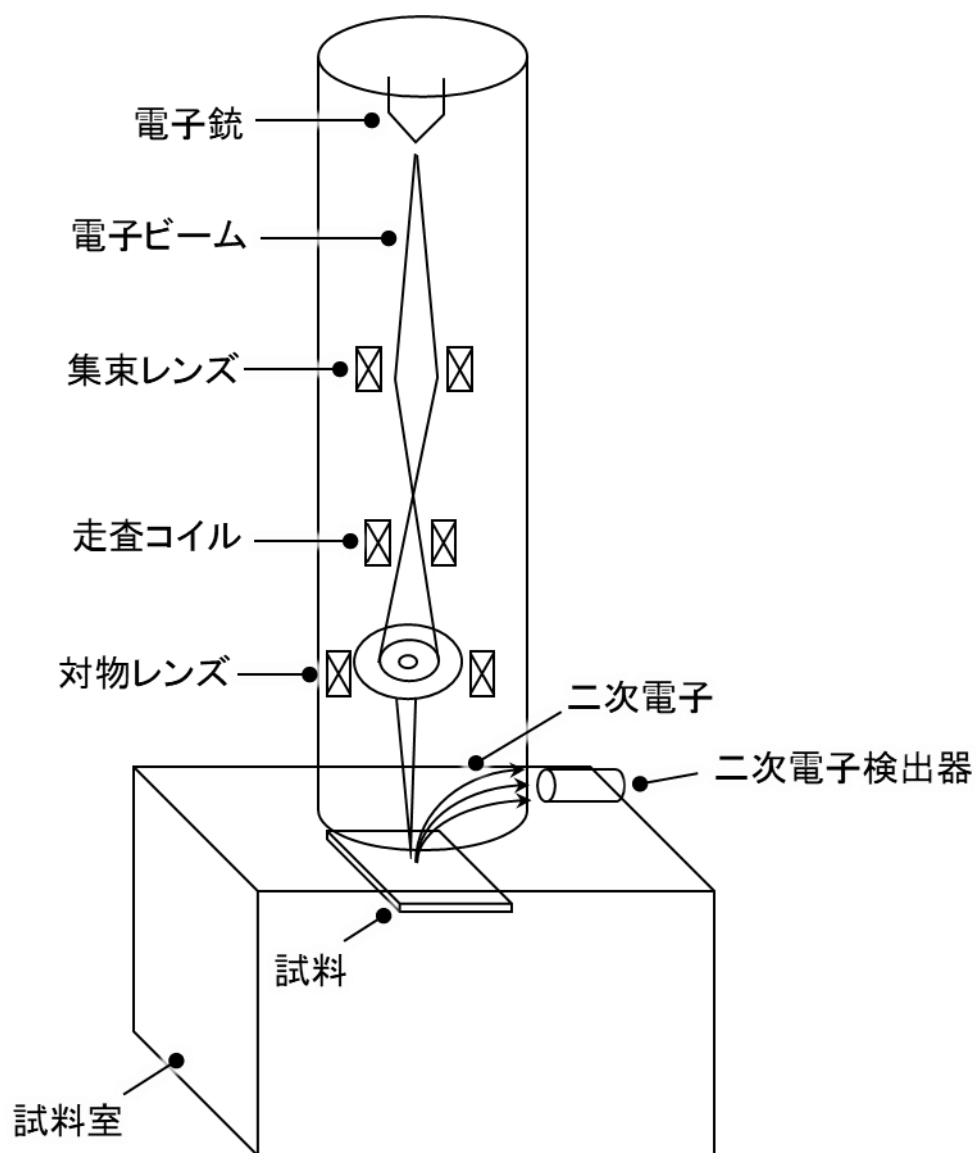


Figure 2-17. SEM の概略図 [79].

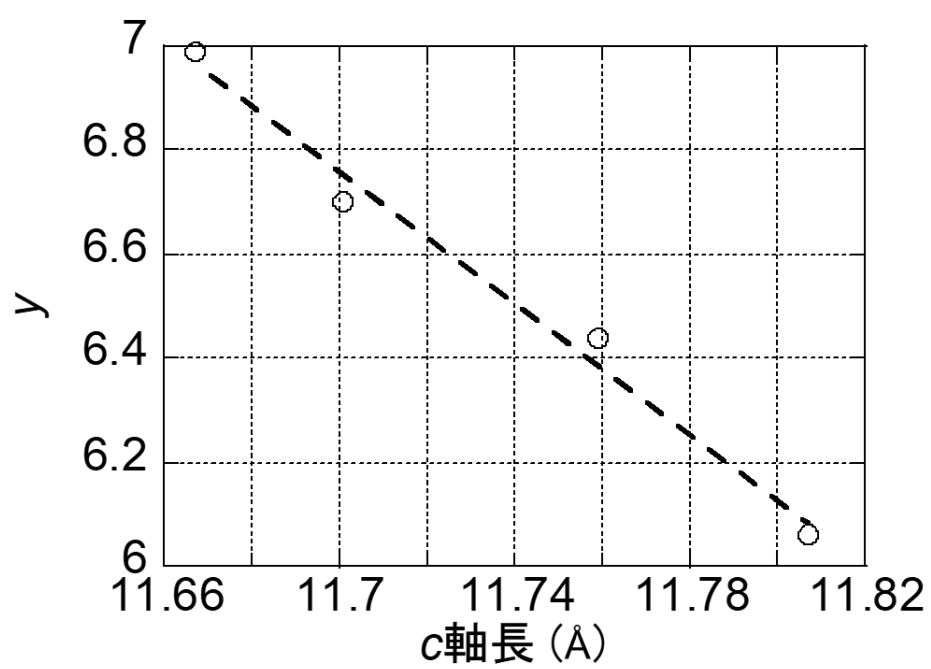


Figure 2-18. ICDD カードにおける GdBCO の c 軸長と y の関係.

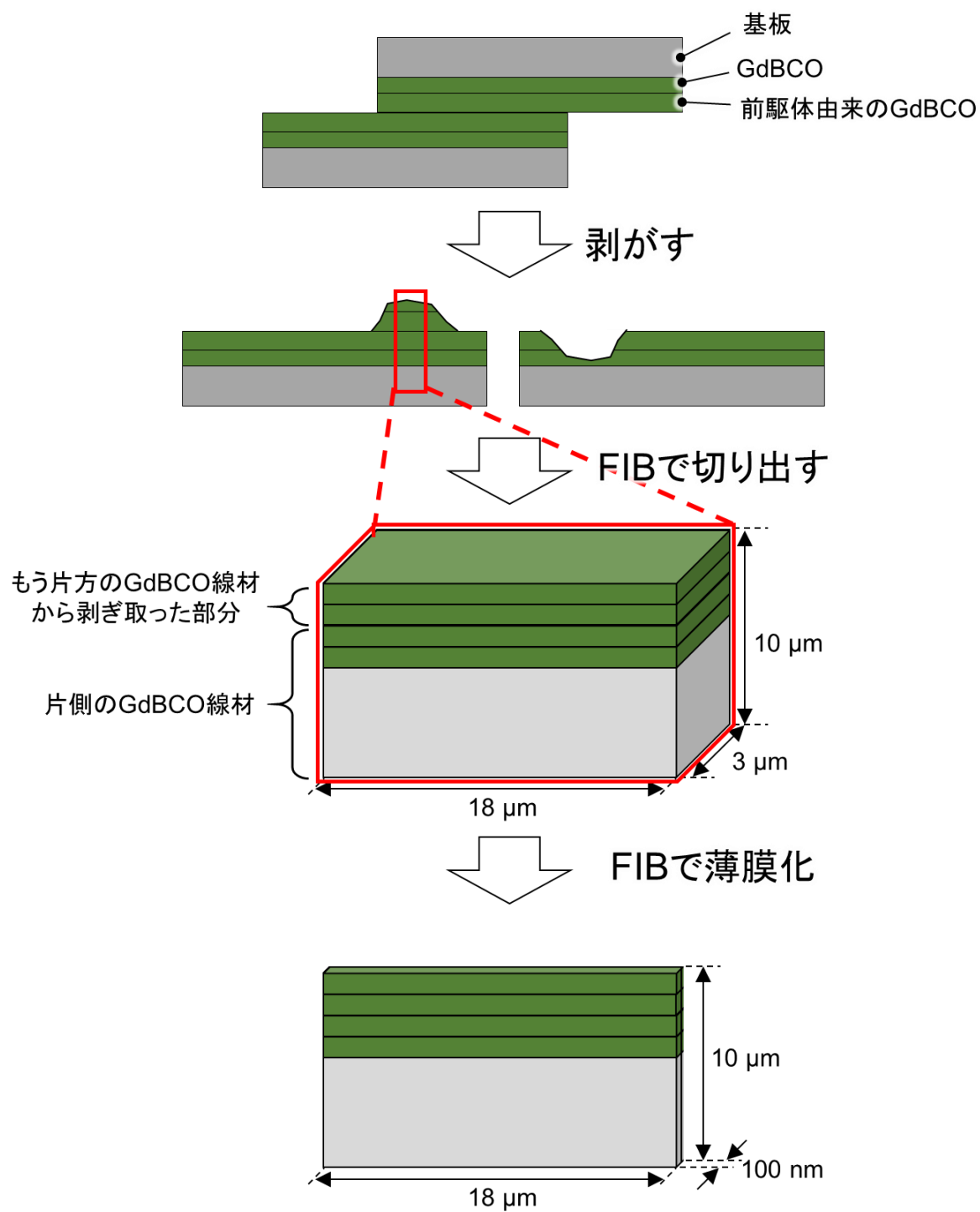


Figure 2-19. 接続部の断面 TEM 観察用試料の作製手順.

第3章 前駆体膜を利用した接続手法の有用性の検討

3.1. 緒言

本章では、接続前の前駆体膜/GdBCO 線材の組織観察、接続試料の電流特性の評価および組織観察を行うことで、第2章 2.1.節で提案した新接続手法の有用性を検討することを目的とした。

3.2. 実験方法

前駆体膜/GdBCO 線材および接続試料の作製方法および作製条件は第2章 2.2.節と同条件とした。作製した前駆体膜/GdBCO 線材について、XRD と TEM を用いて前駆体膜の構成要素および結晶方位を評価した。作製した接続試料について、四端子法を用いて T_c および I_c を測定した。その後、接続試料を剥がし、光学顕微鏡および SEM を用いて接続部を観察することで、接続面積および接続部の凹凸を調べた。金属用ハサミを用いて試料を対向部と非対向部に切断し、それぞれに対して XRD 測定を行い、対向部、非対向部における結晶構造解析および γ の算出を行った。接続部の断面 TEM 観察を行うことで、接続界面における空隙の有無や結晶方位などを評価した。なお、各評価条件は第2章 2.3.節と同条件とした。

3.3. 実験結果

3.3.1. 前駆体膜/GdBCO 線材の評価

3.3.1.1. XRD を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の結晶構造解析

Figure 3-1 に GdBCO 線材および前駆体膜/GdBCO 線材の XRD 測定の結果をそれぞれ示す。いずれの試料においても各ピークの強度を 33.1° の CeO_2 200 のピーク強度で規格化した。まず、GdBCO 線材においては、GdBCO 00 l ピークが確認されたことから、 c 軸配向した GdBCO 薄膜となっていることが示された。一方、前駆体膜においても GdBCO 線材と同じ角度にピークが確認された。このことから、前駆体膜中に新たな結晶相は存在していないことが示された。そこで、前駆体膜の詳細な構成要素（非晶質、微結晶、あるいは c 軸配向した GdBCO）について、TEM を用いて調査した。

3.3.1.2. TEM を用いた前駆体膜/GdBCO 線材の断面観察

Figure 3-2 (a)に前駆体膜の断面 BF-TEM 像を示す。CeO₂ 基板の上に GdBCO、前駆体膜、W 保護膜が積層している様子が観察された。下地の GdBCO と前駆体膜の境界は不明瞭であり、また空隙は観察されなかったことから、前駆体膜を GdBCO 表面に密着して堆積できていることが示された。下地の GdBCO と前駆体膜の合計の厚みは平均 2.3 μm であった。Figure 3-2 (b)に前駆体膜表面の断面模式図を示す。前駆体膜の表面は凹凸構造を有しており、凹みの幅は約 60~800 nm、深さは約 90~420 nm であった。

Figure 3-2 (a)と同視野における組成分析の結果を Figure 3-2 (c)に示す。下地の GdBCO の一部に Gd および Cu の偏在が確認されたが、前駆体膜と考えられる領域には Gd、Ba、Cu 全ての元素が均一に存在することが示された。いずれの EDS マッピングにおいても、前駆体膜の領域におけるコントラストが下地の GdBCO の領域に比べて暗く、その境界は明瞭であった。このことから、前駆体膜の領域は GdBCO の領域に比べて密度が低くなっていることが示唆された。また、下地の GdBCO と前駆体膜の膜厚はそれぞれ 1.3 μm 、1.0 μm であることが明らかとなった。

Figure 3-2 (a)の①~⑤の各箇所から取得した SAEDPs を Figure 3-2 (d)に示す。なお、Figure 3-2 (a)に描かれている①~⑤の丸は実際の制限視野絞りの大きさ (直径約 200 nm) に対応している。①の SAEDP からは典型的な GdBCO の[100]入射の回折図形が得られ、3 倍周期のスポットが *c* 軸方向に現れているほか、ハローパターンも確認されなかった。これらのことから、この領域には *c* 軸方向に配向した GdBCO が存在していることが示された。②と③の SAEDPs はそれぞれ GdBCO の $[\bar{2}11]$ 、 $[1\bar{1}3]$ 入射の回折図形であり、ハローパターンも観察された。これらの SAEDPs を取得した領域には GdBCO の他に非晶質も存在していることがわかった。④の SAEDP には、①と同様の *c* 軸配向 GdBCO の図形と、②および③と同様のハローパターンが観察されたことから、④を取得した領域には *c* 軸配向 GdBCO と非晶質が存在することがわかった。⑤の SAEDP は、下地の GdBCO であると考えられる領域から取得したものであり、実際に *c* 軸配向した GdBCO の回折図形が得られた。

上述した Figure 3-2 (a)の①~⑤の領域に加え、それ以外の場所においても同様に SAEDPs を取得し、XRD 測定の結果と併せて前駆体膜の構成要素を明らかとした。その結果、前駆体膜は Figure 3-3 に示すように、*c* 軸配向した GdBCO 粒 (*c* 軸配向 GdBCO と表記)、*c* 軸方向とは異なる方位の GdBCO 粒 (無配向 GdBCO と表記)、Gd、Ba、Cu からなる非晶質、とが混在する組織であることが分かった。

3.3.2. 接続試料の評価

3.3.2.1. 接続試料の外観

Figure 3-4 (a)に示すように、接続試料をピンセットで掴んだまま、手を振っても剥がれなかった。さらに、Figure 3-4 (b)に示すように、片側の線材の先端に重さ計 6.0 g の鉄片を載せ、もう一方の線材をピンセットで掴んで持ち上げた場合でも、接続試料は剥がれなかった。これらのことから、本研究で提案した新接続手法を用いて前駆体膜/GdBCO 線材の接続に成功したことが示された。また、同条件で複数接続試料を作製したところ、接続試料は再現性良く得られた。

3.3.2.2. 四端子法を用いた T_c および I_c 測定

Figure 3-5 に作製した接続試料の T_c 測定の結果を示す。温度の低下に伴い抵抗値も低下し、93.8 K における抵抗値が 1.4Ω であるのに対し 90.8 K における抵抗値は $2.6 \times 10^{-4} \Omega$ 以下まで低下し、約 4 桁の抵抗値の低下が認められた。測定において $100 \mu A$ のバイアス電流を用いてナノボルトメーターで 1 nV オーダーまで計測できていると仮定すると、90.8 K 以下の温度における抵抗値は $1.0 \times 10^{-5} \Omega$ 以下であると考えられる。また、93.8 K と 92.1 K で二段階の T_c onset が観測されたことから、試料内の電流パス内に高 T_c 相と低 T_c 相が直列で接続していることが示唆された。

Figure 3-6 (a)に、接続前の線材単体試料と接続後の試料をそれぞれ 77.3 K に冷却して、自己磁場中で I_c 測定を行った結果を示す。接続前の試料の I - V 曲線より、50 A 以上の I_c を有していることが分かる (50 A が通電の最大値であるのは 50 A 電源を使用しているため)。Figure 3-6 (b)に、Figure 3-6 (a)の接続後の試料の I - V 曲線の拡大図を示す。 $I=0.72 A$ から電圧が急激に立ち上がる非線形性を示し、 I_c は、0.66 A であった。接続前後の I_c を比較すると、接続後に I_c が大幅に低下していることから、電流は接続界面を介して流れたと考えられる。電流が接続界面を流れた際に非線形性を有していたことから、接続界面領域における超伝導の発現が示唆された。

接続後の試料の I_c は、第 1 章 1.6 節で示した実用的な接続に求められる要件「77.3 K における I_c が数十 A 以上」と比較すると非常に小さな値である。また、先行研究で報告されている YBCO 線材単線の c 軸方向の n 値は約 75 であるのに対し[87]、Figure 3-6 (b)に示す I - V 曲線から算出した n 値は約 15 であった。得られた n 値が低かったことは、測定回路内に高 T_c 相と低 T_c 相が直列で存在しているという予測と整合性が取れる。

3.3.2.3. 光学顕微鏡および SEM を用いた対向部の表面観察

対向部における組織観察および結晶構造解析を行うため、接続試料の対向部を剥がした。Figure 3-7 (a)および(b)に接続試料を剥がした後の対向部における光学顕微鏡像を示す。対向部の面積は 36.4 mm^2 であったことから、本章で作製した接続試料の対向部に印加された圧力は 8.1 MPa であることが分かった。対向部において暗いコントラストと明るいコントラストが観察され、後者の形は Figure 3-7 (a)と(b)とで鏡面对称であった。このことから、明るいコントラストの領域は接続していた痕跡であると考えられる。接続部の面積を計測すると 3.5 mm^2 であり、対向部の面積のわずか 9.7% であることがわかった。

Figure 3-7 (a)および(b)の各箇所から取得した表面二次電子像を Figure 3-7 (c)-(f)に示す。(c)および(d)の非接続部の表面組織は、平均 $1 \mu\text{m}$ の結晶粒に覆われており、空隙・クラックは観察されなかった。(e)および(f)に示す非対向部の表面組織は(c)および(d)の非接続部の表面組織と同様であった。このことから光学顕微鏡像における対向部中の暗いコントラストの領域が非接続部であることが分かる。また、(c)の接続部の領域は非接続部よりも凹んでおり、(d)の接続部は非接続部よりも盛り上がっていたことから、これらの領域では(d)の線材が(c)の線材の表面を剥がし取ったことがわかった。このことは、接続界面の密着性が高いことを示しており、その要因として接続界面を介して2つの試料間において原子拡散が進行したことが示唆された。この結果を元に、接続部の断面 TEM 観察に向けた FIB 加工を(d)の領域に施した。

ここで Figure 3-8 に示すように、得られた接続面積と I_c 値から接続面積あたりの I_c 値を計算し、これを接続部における c 軸方向の J_c (J_c^c) と定義した。Figure 3-6 で得られた I_c 値を Figure 3-7 の観察で得られた面積で除した結果、 J_c^c は 18.9 A/cm^2 と算出された。この値は先行研究で報告されている YBCO 線材単線の J_c^c (5600 A/cm^2) より 2 桁小さかった[87]。

3.3.2.4. 界面抵抗率の評価

Figure 3-6 (b)における電圧の急激な立ち上がり部分を拡大したものを Figure 3-9 に示す。Figure 3-9 では、電流の増加に伴い電圧が低下している異常な領域が観察された。このことから、この領域の電圧変動の上限値までを測定系のバックグラウンドノイズと仮定し、ノイズの最大電圧を $0.07 \mu\text{V}$ として (I, V) = ($0 \text{ A}, 0.07 \mu\text{V}$) を測定開始点と想定した I - V 曲線を Figure 3-9 中に描いた (青色の破線)。描いた I - V 曲線において、電圧が急激に立ち上がる点における電圧値と電流値から見積もられる接続界面の抵

抗値の上限は $1.0 \times 10^{-7} \Omega$ と算出された。この値に接続面積を掛けることにより、接続界面抵抗率 (R_j) の上限は $3.5 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ と見積もられた。見積もられた R_j は、Ag の安定化層を介した接続における報告値 ($R_j = 3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$) と同程度であることが明らかになった[63]。

3.3.2.5. XRD を用いた接続試料の結晶構造解析

対向部と非対向部のそれぞれについて XRD 測定を行い生成相を同定するために、剥がした接続試料を金属用ハサミを用いて対向部と非対向部に切り分けた。Figure 3-10 に対向部および非対向部における XRD 測定の結果を示す。また、比較のため GdBCO 線材の XRD 測定の結果も併せて示す。なお、各ピーク強度は 33.1° の CeO_2 200 のピーク強度で規格化した。対向部および非対向部のいずれにおいても第二相に起因するピークは確認されなかったが、 23.2° と 47.3° に GdBCO 100 および 200 に起因するピークが確認された。このことから、接続熱処理後の試料には第二相はほとんど存在しないが、GdBCO の a 軸粒が存在することが示された。

ここで、対向部および非対向部の XRD 測定の結果から、GdBCO の y を求めたところ、それぞれ 6.66 と 6.69 であった。Figure 1-6 に示した T_c と y の関係より、 T_c 測定で示唆された高 T_c 相と低 T_c 相はそれぞれ非対向部と対向部に対応することが示唆された。

3.3.2.6. TEM を用いた接続部の断面観察

Figure 3-11 (a)および(b)に異なる 2 つの視野から取得した接続部における断面 BF-TEM 像を示す。図の下から $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ 、GdBCO、前駆体由来の GdBCO、接続界面（黄色の破線）、もう片方の線材の前駆体由来の GdBCO、GdBCO が層状に堆積している様子が観察された。 CeO_2 表面から接続界面までの距離は、平均 $2.1 \mu\text{m}$ であった。接続界面には幅約 $300\sim 500 \text{ nm}$ 、厚さ約 $100\sim 140 \text{ nm}$ の空隙がいくつか観察されたものの、析出物は観察されず、ほぼ全域にわたって密着していることが示された。空隙占有率は 16.8%であった。EDS マッピングからは前駆体膜由来の GdBCO の領域の一部に Cu の偏在が確認された。

Figure 3-11 (a)および(b)の(1)~(10)の領域から取得した SAEDPs を Figure 3-11 (c)および(d)に示す。(1)~(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)の領域から取得した SAEDPs はそれぞれ GdBCO の $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$ 、 $[\bar{4}71]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$ 入射の回折図形であった。これらの SAEDPs はいずれも晶帯軸入射で取得しており、接続部の上下層間で GdBCO 結晶が

ab 面内で数度回転していることが明らかとなった。これは、線材を接続用の試料ホルダーに入れる際、手でアライメントを行っていることが原因であると考えられる。いずれの SAEDPs も GdBCO の回折図形であり、ハローパターンが観察されなかったことから、これらの領域においては第二相および非晶質は存在しないことが示された。前駆体膜由来の GdBCO の領域から取得した(2)、(4)、(6)、(8)、(9)の SAEDPs より、これらの領域には *c* 軸方向に配向した GdBCO、無配向 GdBCO が存在していることが分かった。このことは、Figure 3-2 に示した接続前の前駆体膜と同様であったことから、2 つの前駆体膜/GdBCO 線材の接続は、液相を介することなく、前駆体膜内部の非晶質相の結晶化と接続界面における原子拡散によって行われたことが示唆された。(3)の SAEDP は接続界面から取得したにもかかわらず GdBCO 単結晶から取得した回折図形に等しいことから、この領域においては GdBCO が *c* 軸配向して接続していることが示された。(6)の SAEDP より、この領域においては(1)~(5)と比較して *ab* 面内で約 45°、*c* 軸方向に約 6.5°傾いた GdBCO が存在していることが示された。

Figure 3-12 (a)に接続界面における BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、Gd、Ba、Cu、O の EDS マッピングを示す。一部に Cu の偏在が確認されたものの、接続界面に元素の偏在は確認されなかった。Figure 3-11 (c)の結果から、接続部の上下層間で GdBCO の方位ズレが存在すると考えられる領域(Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内の(b)の領域)と、ほとんど方位ズレが存在しないと考えられる領域 (Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内の(c)の領域)をそれぞれ高倍率で観察した。Figure 3-12 (b)に Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内に示す(b)の領域における BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、組成分析結果を示す。BF-STEM 像および HAADF-STEM 像において、接続界面を境に方位差由来の回折コントラストが確認された。また、接続界面付近において約 6 nm の厚みで母相とは異なるコントラストが観察された。組成分析の結果において元素の偏在は確認されなかったことから、接続界面における母相とは異なるコントラストは、上下の GdBCO の方位差に起因する歪みである可能性が示された。Figure 3-12 (c)に Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内に示す(c)の領域における BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、組成分析結果を示す。Figure 3-12 (b)と同様に、接続界面を境に方位差由来の回折コントラストが確認され、接続界面付近において約 2 nm の厚みで歪みと思われるコントラストが観察された。このことから接続界面における歪みは、接続部の上下層間で GdBCO 結晶が *ab* 面内で数度ズレていることが起因していると考えられる。

3.4. 考察

3.4.1. 組織に関する考察

1.5.節に示した GdBCO 多結晶膜を介した超伝導接続の先行研究[70]では、接続界面に Gd_2O_3 や CuO などの第二相および空隙が観察されており、空隙の幅は 200～1500 nm、空隙占有率は 22.1%であった。それに対して、本研究で作製した接続試料の接続界面には第二相がほとんど存在せず、GdBCO が c 軸方向に配向した領域と配向していない領域が存在し、空隙の幅は 300～500 nm と小さく、空隙占有率も 16.8%と小さかった。

接続界面において GdBCO が c 軸配向した要因として、接続前から既に c 軸配向した GdBCO が前駆体膜中に存在していたことと、前駆体膜中の非晶質が下地の GdBCO 表面からエピタキシャル成長したことが考えられる。また、第二相がほとんど生成しなかったのは、非晶質を結晶化させる時の熱処理条件を制御することによって、接続部の組織を制御できたからであると考えられる。

接続界面における空隙の大きさが先行研究[70]に比べて小さく、数も少なかった原因について、高橋らが提唱している Cu 接合の空隙消失メカニズムを参考に考察する[88]。本研究において、接続前の前駆体膜には非晶質が含まれ、下地の GdBCO より密度が低かった。前駆体膜表面は凹凸構造を有していたのに対し、接続後の接続界面は平坦であった。また、下地の GdBCO と前駆体膜の合計の厚さは、接続前後で約 200 nm 減少した。これらのことから考えられる空隙消失メカニズムの模式図を Figure 3-13 に示す。まず、(a) 前駆体膜表面の凸部同士が接触し、(b) 低密度な前駆体膜が一軸加圧により押しつぶされ、空隙内部の凸部同士が接触する。(c) (a)と(b)の変形により空隙が小さくなる。(d) 2つの前駆体膜/GdBCO 線材は一軸加圧により圧縮するだけでなく、接続熱処理中の前駆体から GdBCO への相変態によっても圧縮する。(e) 小さな空隙は上記(d)の変形と接続界面における固相拡散によって消失し、大きな空隙は接続プロセスが完了した後も残る。本研究では以上のメカニズムにより空隙が消失したことで、先行研究[70]よりも空隙の大きさが小さく、数も少なくなったと考えられる。

3.4.2. 電流特性に関する考察

まず、 R_j に関して考察する。本研究で得られた接続体における界面の電流特性を表す R_j は $3.5 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ であることが分かり、この値は Ag 安定化層を介した接続における R_j ($= 3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ [63]) と同程度であった。本章の実験結果から、接続部の断面 TEM

観察では、観察した範囲内では接続界面に空隙が少なく、第二相もほとんど観察されなかった。これに対して、XRD 測定の結果では、対向部の酸素ドーパ量が非対向部に比べて低いことが示された。また、TEM 観察では接続部の上下層間で c 軸方向および ab 面内で GdBCO の方位ズレが認められ、接続界面の高分解能 TEM 像からは結晶方位ズレに起因した歪み層が約 2 nm の厚さで界面に一様に存在していることが観察された。

Petrykin らは、NdBCO 結晶中の Nd と Ba が無秩序に置換すると酸素原子の配置が無秩序になり、結晶格子中へ酸素が導入され難くなることを報告している[89]。そのように歪が導入された結晶には、通常の熱処理条件で酸素をドーパすることは困難であり、高温で長時間の熱処理が必要であることが報告されている[90]。本研究における試料の接続界面には上述したように歪の存在が認められることから、この歪み領域の結晶には酸素がドーパされ難い可能性があり、界面付近の GdBCO 結晶は酸素アニール処理後においても正方晶として存在し、界面抵抗率の原因となっている可能性が考えられる。実際に、正方晶 GdBCO の抵抗値を試算すると、77.3 K における正方晶 GdBCO の比抵抗は $250 \Omega \text{ m}$ であり[21]、上述した歪みの厚さ (2 nm) を乗じると抵抗値は $5 \times 10^{-7} \Omega$ となる。この値は、本章 3.3.2.4 節にて見積もられた抵抗値 ($1.0 \times 10^{-7} \Omega$) と同程度であることが分かった。このことから、本研究で得られた試料の R_j が高い主な原因として、接続界面における歪みが考えられる。

その他の原因としては、本研究で TEM 観察を行った領域には第二相や空隙が見られなかったものの、観察範囲外には第二相や空隙が存在する可能性がある。特に空隙は界面の接触抵抗の原因となりうるため、これらも高い R_j の原因として考えられる。

次に、 J_c^c についての考察を行う。 I_c 測定時の電圧端子間の電流特性を表す J_c^c は 77.3 K において 18.9 A/cm^2 であり、YBCO 線材単線の J_c^c (5600 A/cm^2) [87] のわずか 0.4% であった。 J_c^c の決定因子としては、GdBCO 結晶中の酸素ドーパ量、接続界面における空隙や第二相の存在、接続部での T_c 、などが挙げられる。また、先行研究において REBCO 結晶が ab 面内や c 軸方向に回転した際に J_c が低下し、その原因は結晶粒界における歪みであることが報告されていることから[27]、結晶粒界における歪みも J_c^c 低下の要因の一つである。本章における実験事実から、 J_c^c が低い原因としては、①「接続部における斜方晶 GdBCO の酸素ドーパ量が低いこと」と、②「接続界面における方位ズレに起因する歪み」、の 2 つが主な原因であると考えられる。

3.5. 結言

本章では、第 2 章で提案した新接続手法の有用性を検討するために、接続前の前駆体膜/GdBCO 線材の組織観察、接続試料の電流特性の評価および組織観察を行った。90.8 K という高い T_c を示し、接続界面には第二相がほとんど存在せず、空隙の大きさが小さく、数も少なかったことから、本手法の有用性は示された。しかし、 R_j は Ag の安定化層を介した接続における報告値と同程度であり、 J_c は低く、これらの原因としては、接続部の GdBCO 結晶中における酸素ドーピング量が低いこと、接続界面において結晶方位ズレに起因する歪みが存在すること、などが挙げられた。

第3章の図

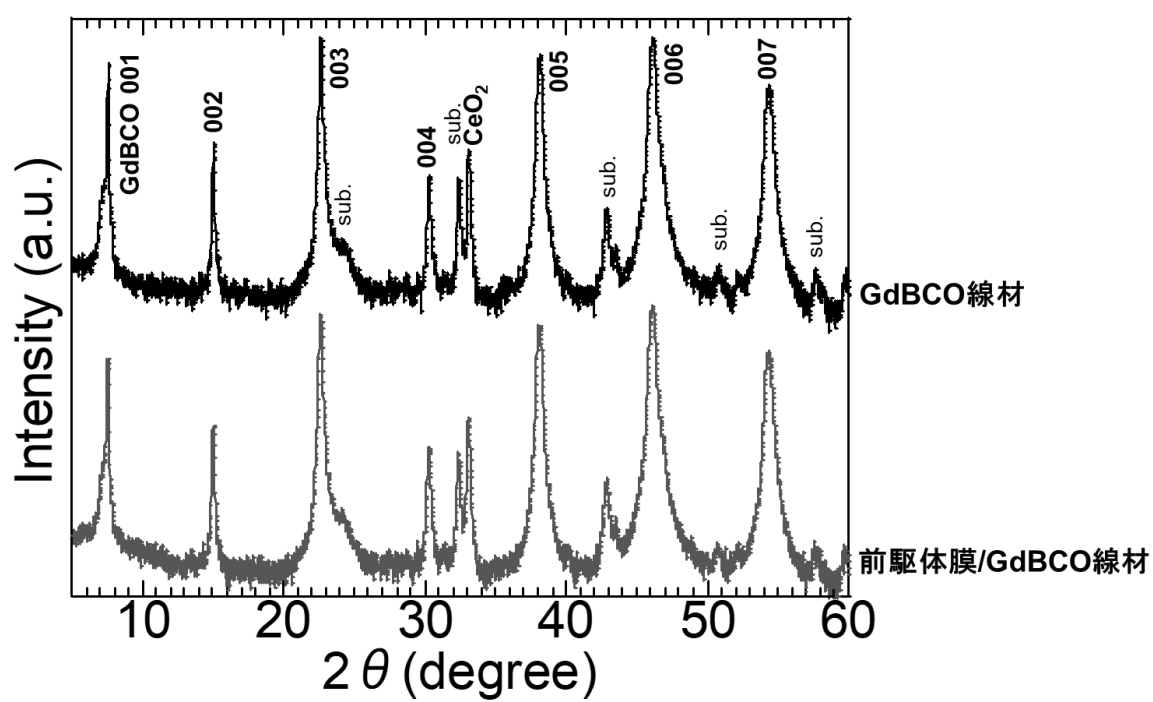


Figure 3-1. GdBCO 線材および前駆体膜/GdBCO 線材の XRD 測定の結果.

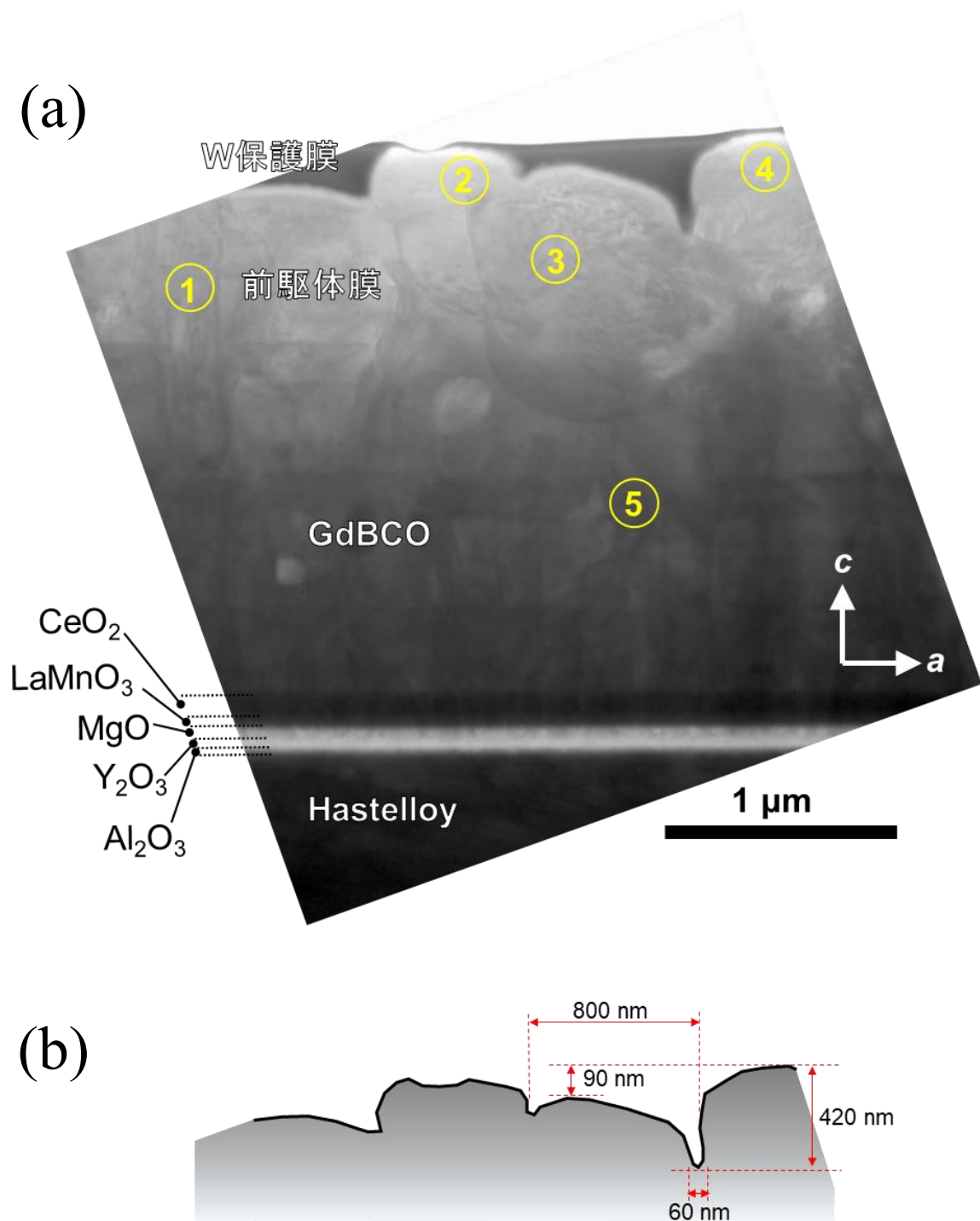


Figure 3-2. (a)前駆体膜/GdBCO 線材の断面 BF-TEM 像、
(b)前駆体膜表面の断面模式図.

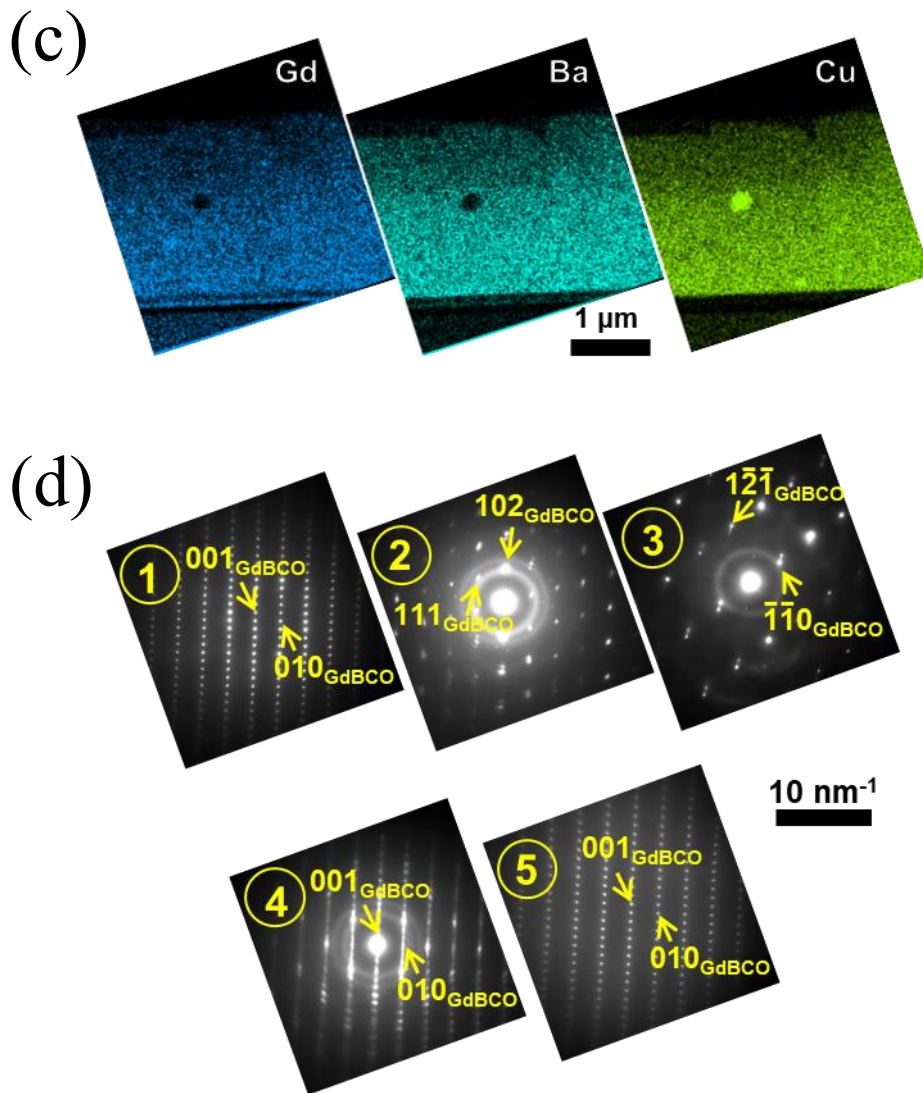


Figure 3-2. (c) 前駆体膜/GdBCO 線材の断面 EDS マッピング、(d) Figure 3-2 (a)の①～⑤から取得した SAEDPs.

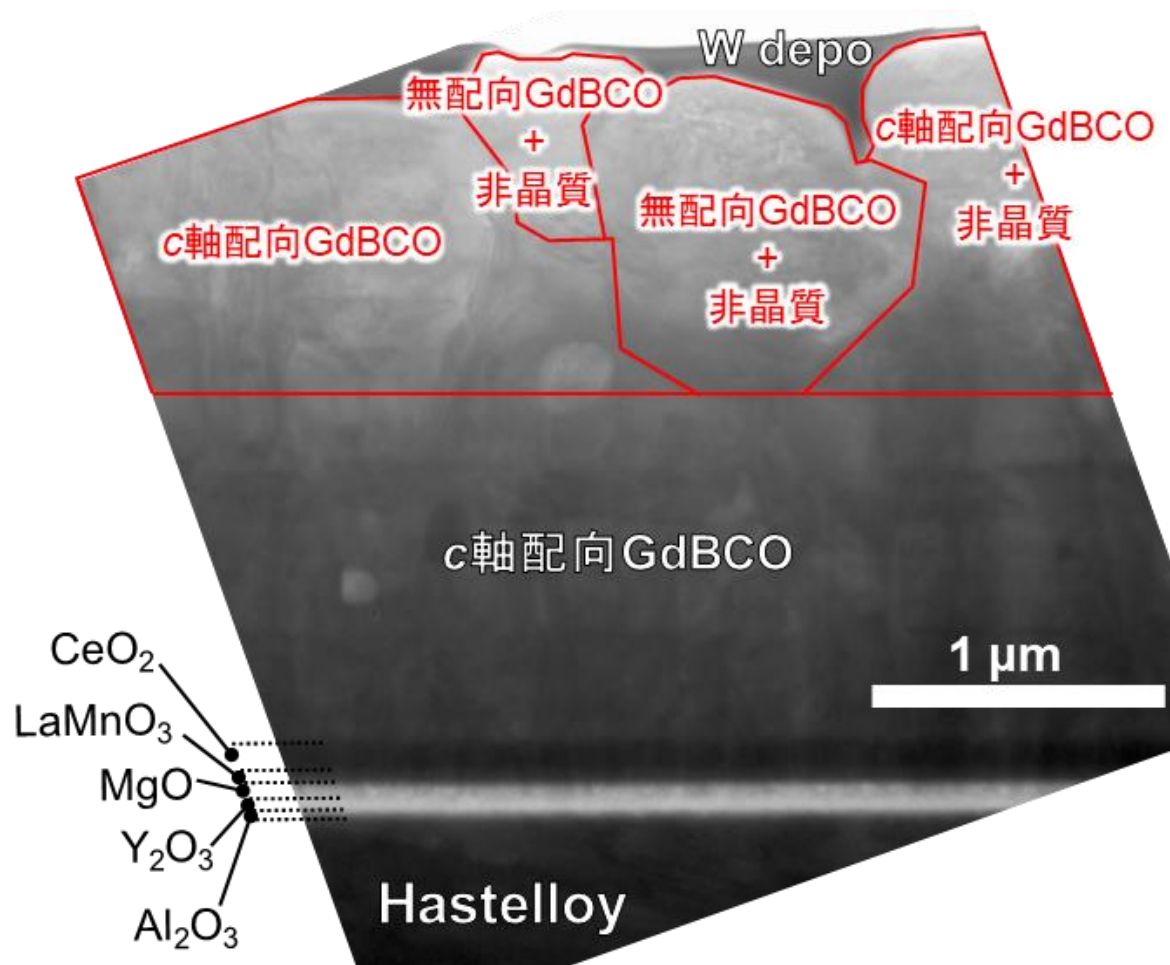


Figure 3-3. XRD 測定および断面 TEM 観察から示された前駆体膜の構成要素.

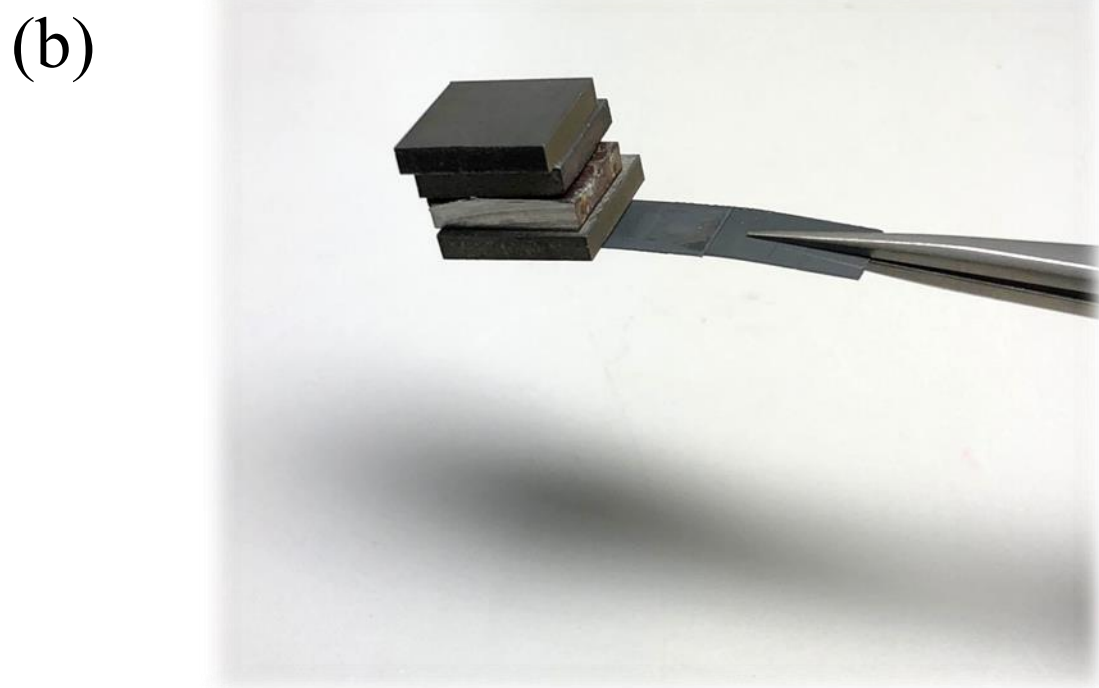
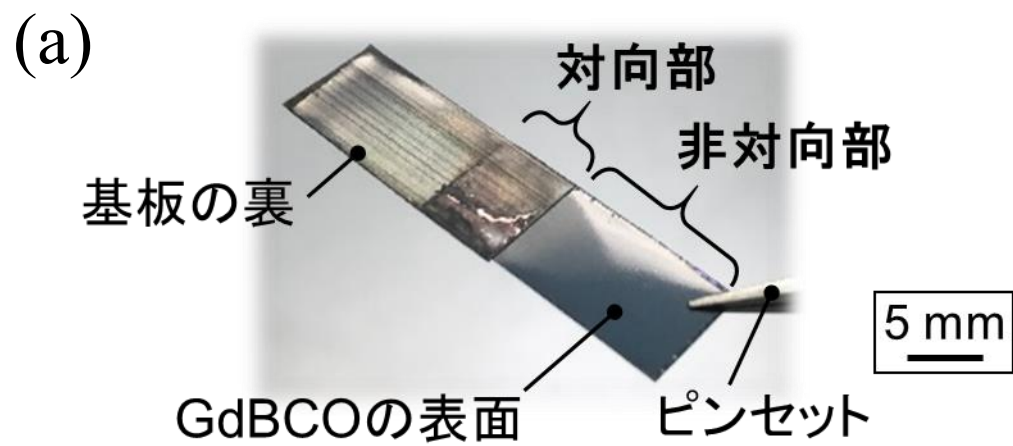


Figure 3-4. (a) 接続試料の外観写真、(b) 接続試料の先におもりを載せた時の外観写真.

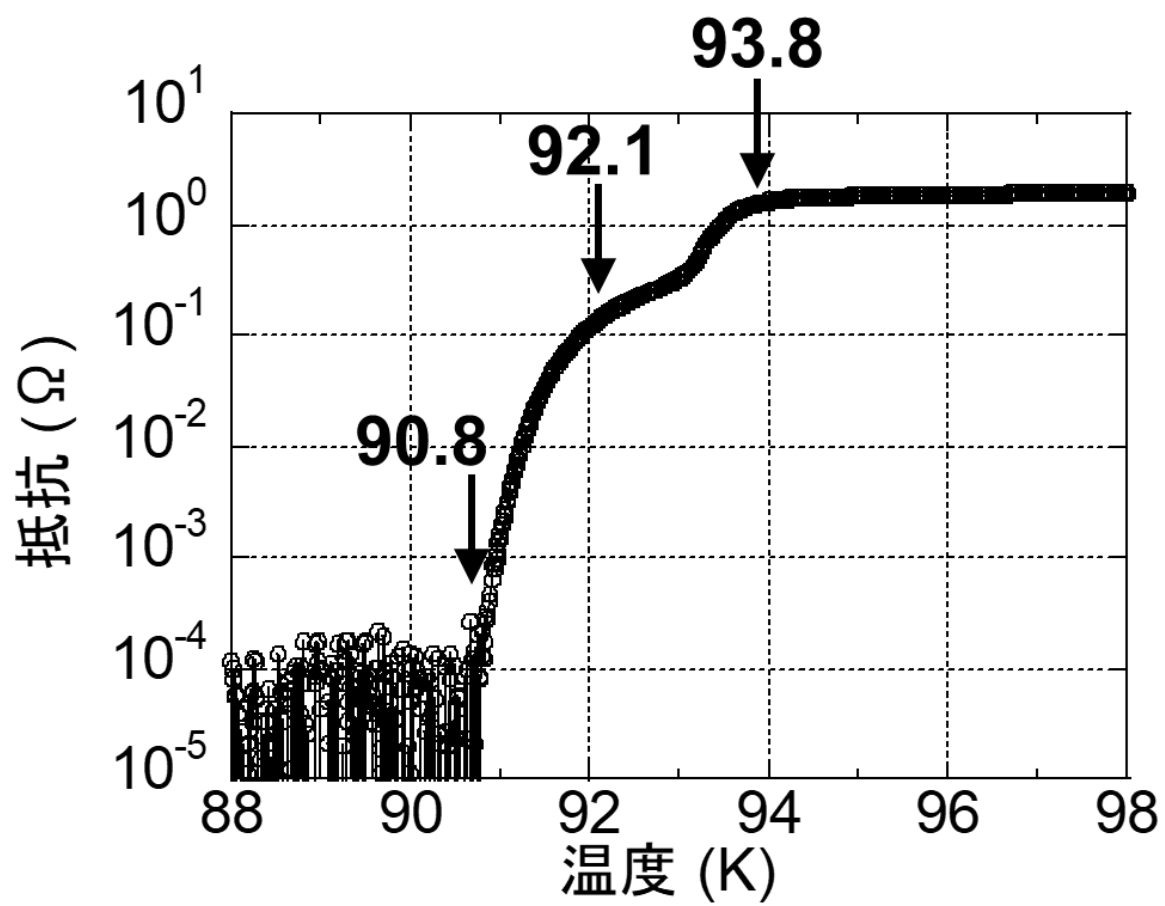


Figure 3-5. 接続試料の T_c 測定の結果.

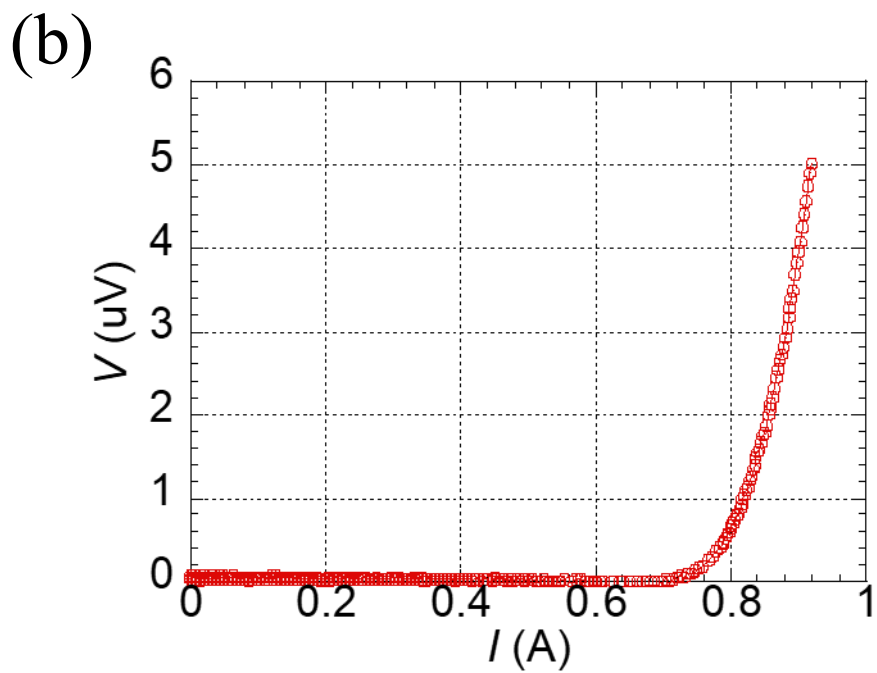
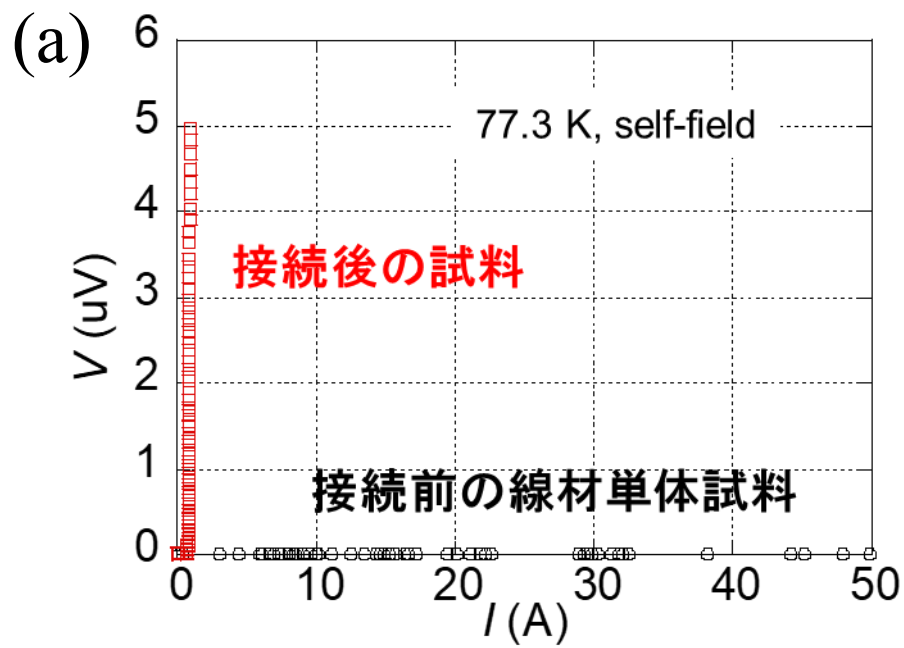


Figure 3-6. (a) 接続前の線材単体試料と接続後の試料の I_c 測定の結果、
(b) Figure 3-6 (a)における接続後の I - V 曲線の拡大図.

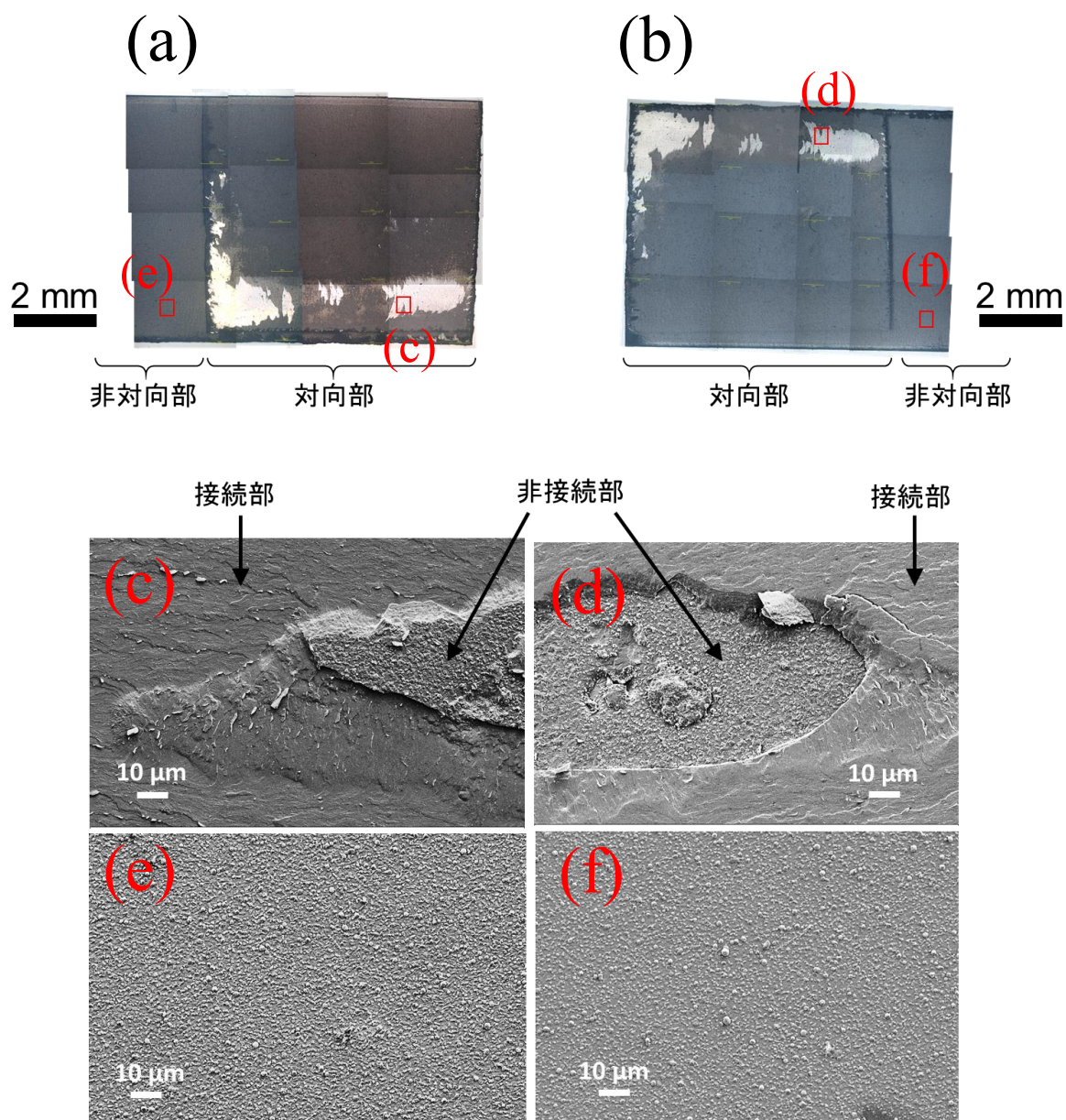


Figure 3-7. (a) 接続試料を剥がした後の片方の線材の光学顕微鏡像、(b) もう片方の線材の光学顕微鏡像、(c)-(f) Figure 3-7 (a)と(b)の各箇所から取得した表面二次電子像.

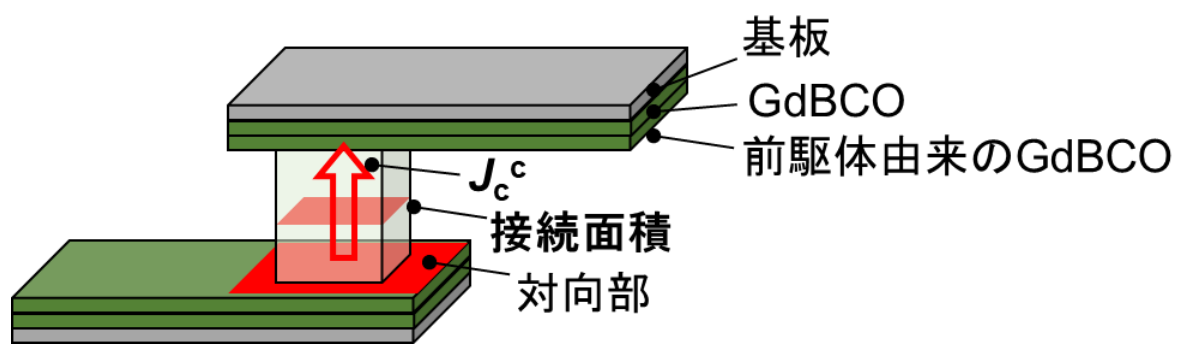


Figure 3-8. J_c を定義するための接続試料の模式図.

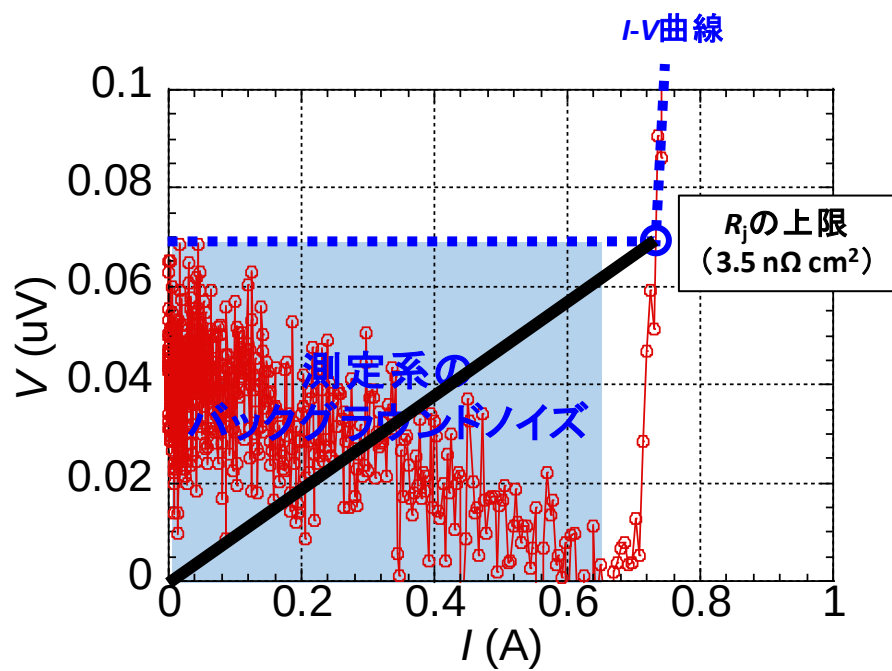


Figure 3-9. Figure 3-6 (b)における電圧の急激な立ち上がり部分を拡大したもの. 図中の青色の破線は、ノイズの最大電圧を $0.07 \text{ }\mu\text{V}$ として $(I, V) = (0 \text{ A}, 0.07 \text{ }\mu\text{V})$ を測定開始点と想定した I - V 曲線.

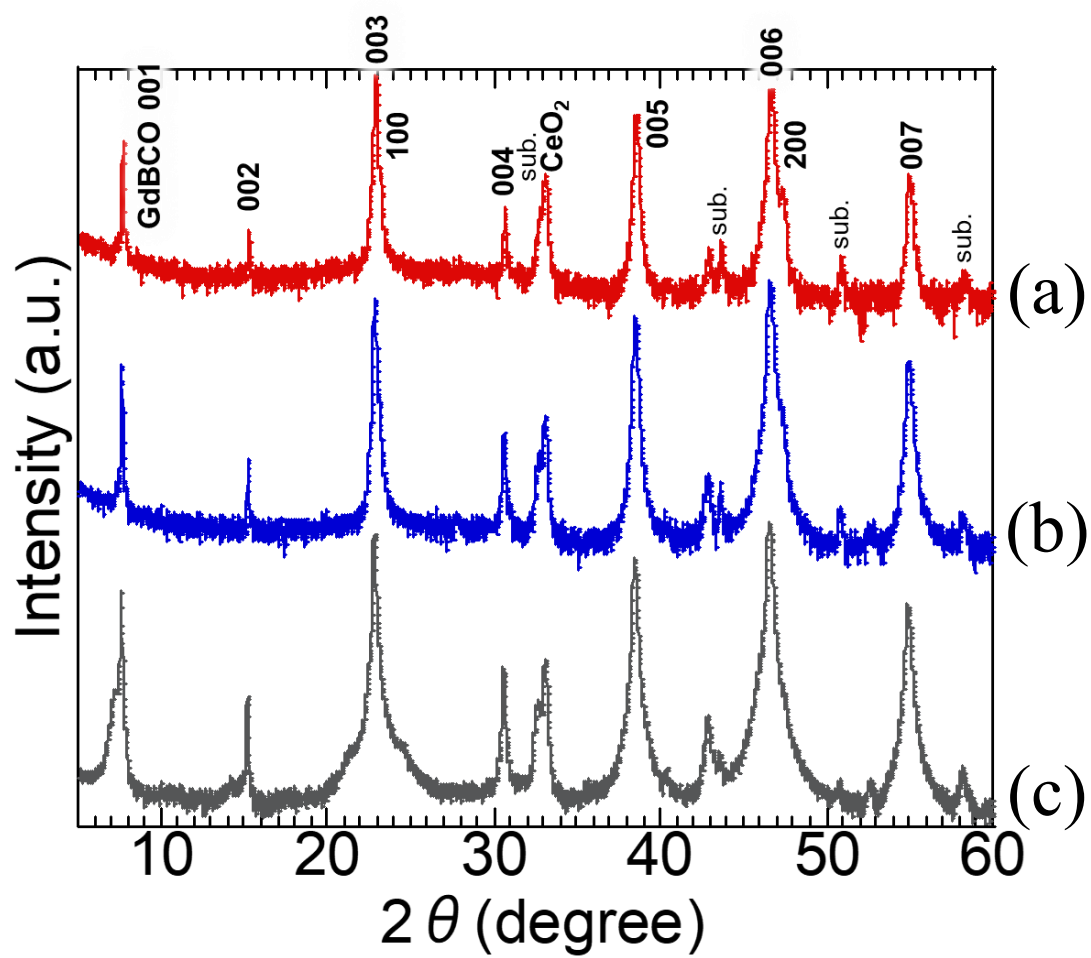


Figure 3-10. 接続試料の各部位の XRD 測定結果.
 (a)対向部、(b)非対向部、(c)GdBCO 線材.

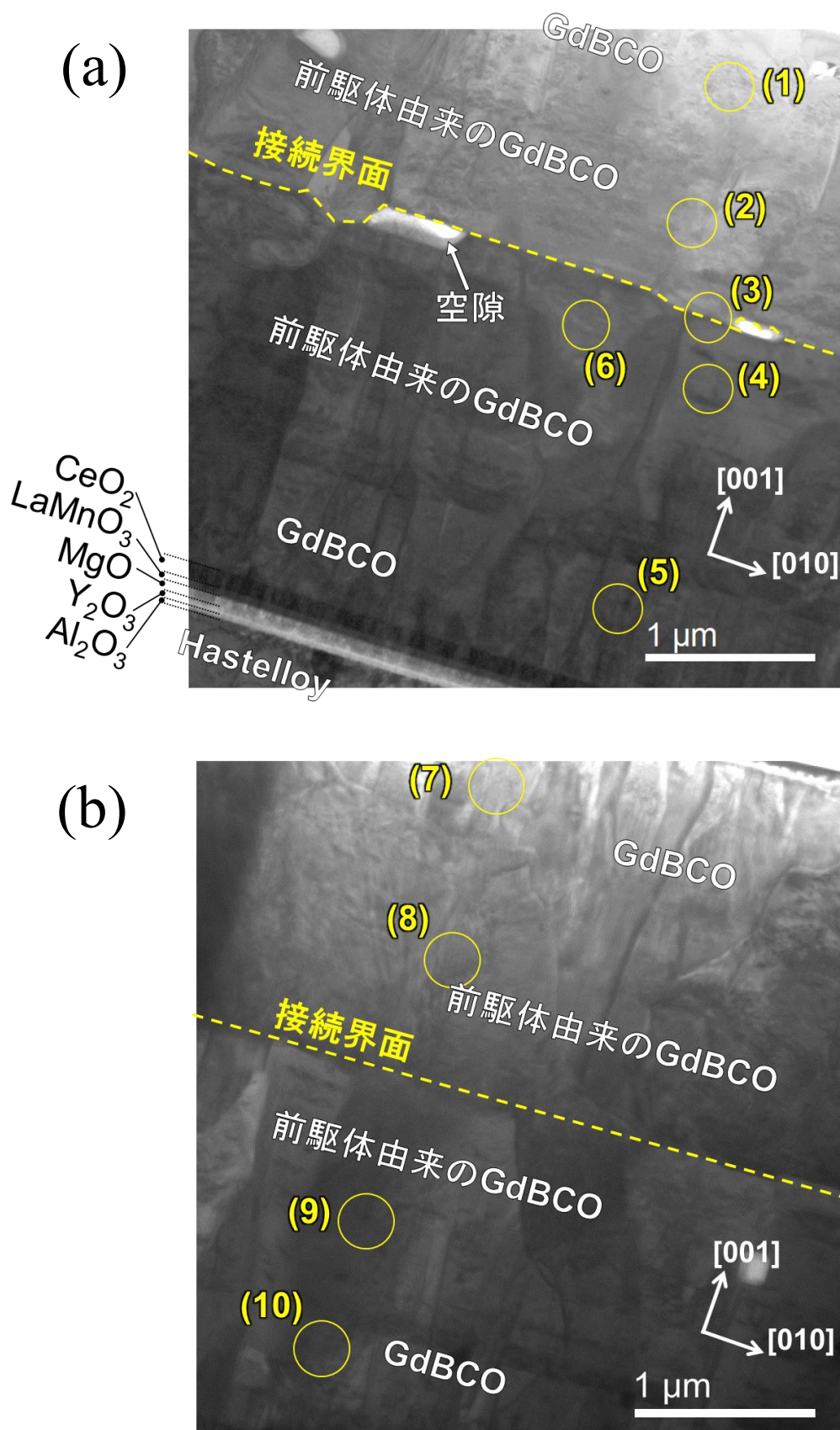
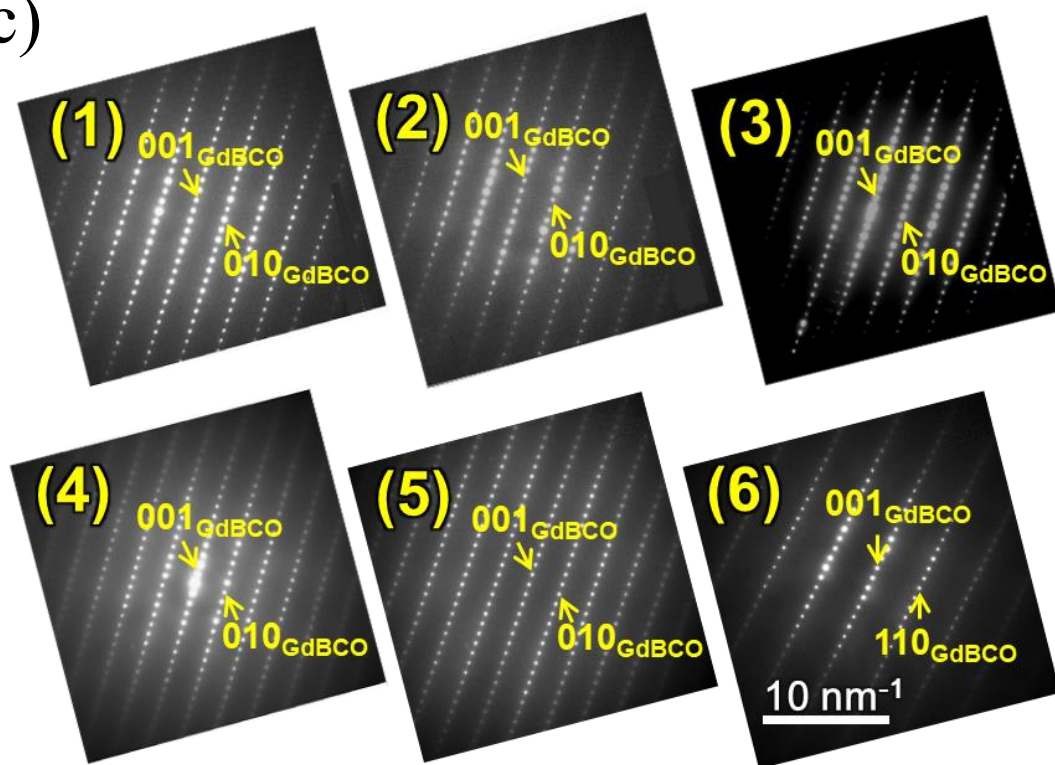


Figure 3-11. (a)(b)異なる 2 つの視野から取得した接続部の断面 BF-TEM 像.

(c)



(d)

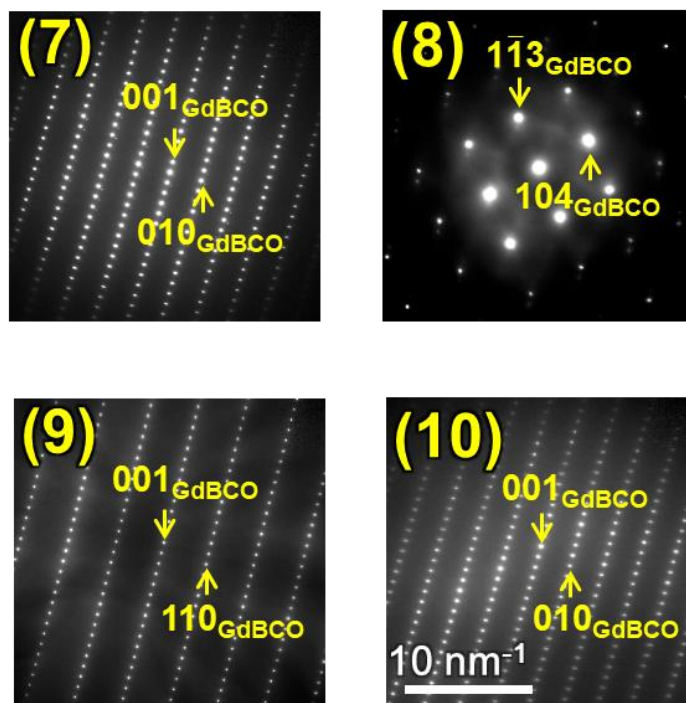


Figure 3-11. (c)(d) Figure 3-11 (a)および(b)の(1)~(10)の領域から取得した SAEDPs.

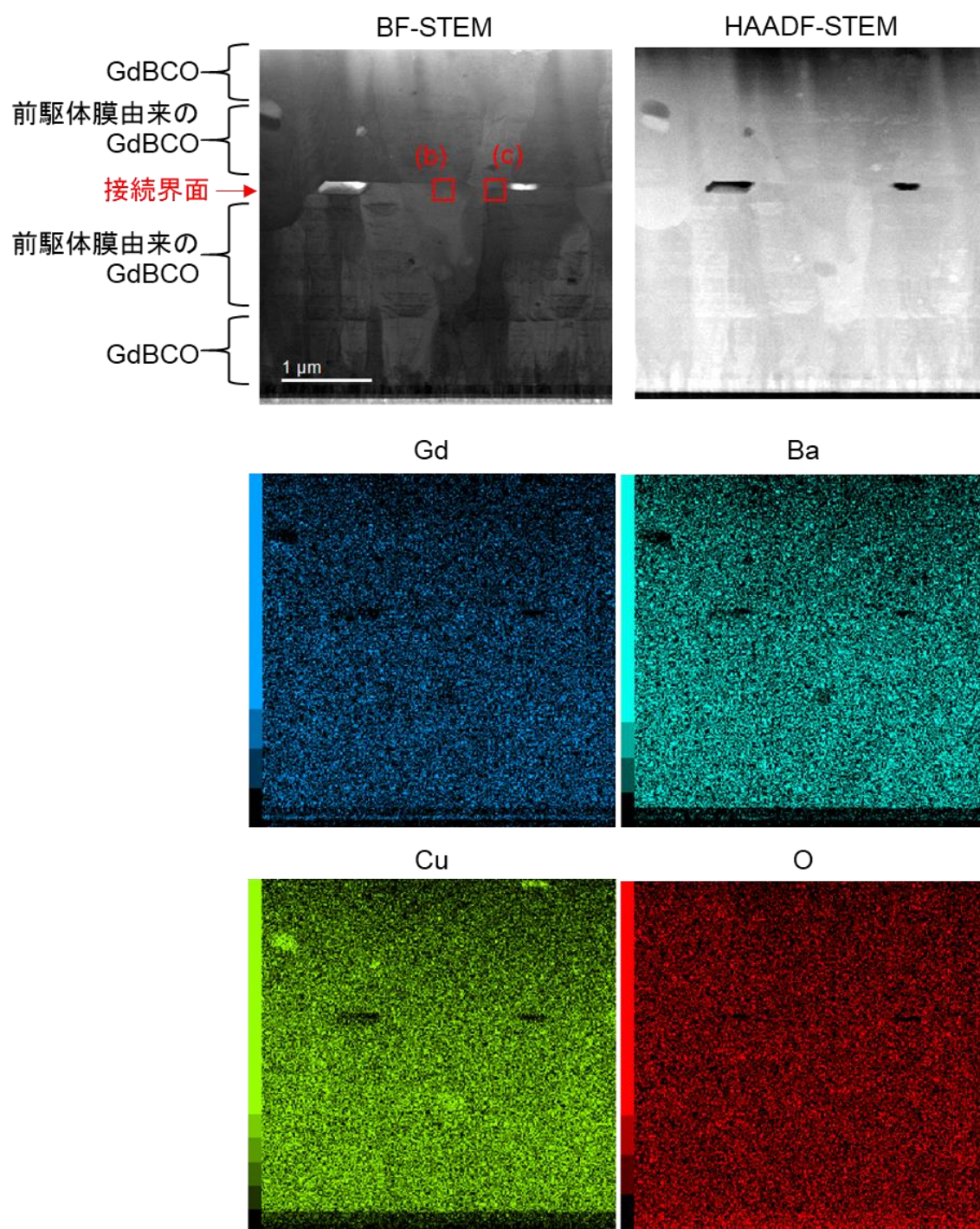


Figure 3-12. (a) 接続部における断面 BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、EDS マッピング.

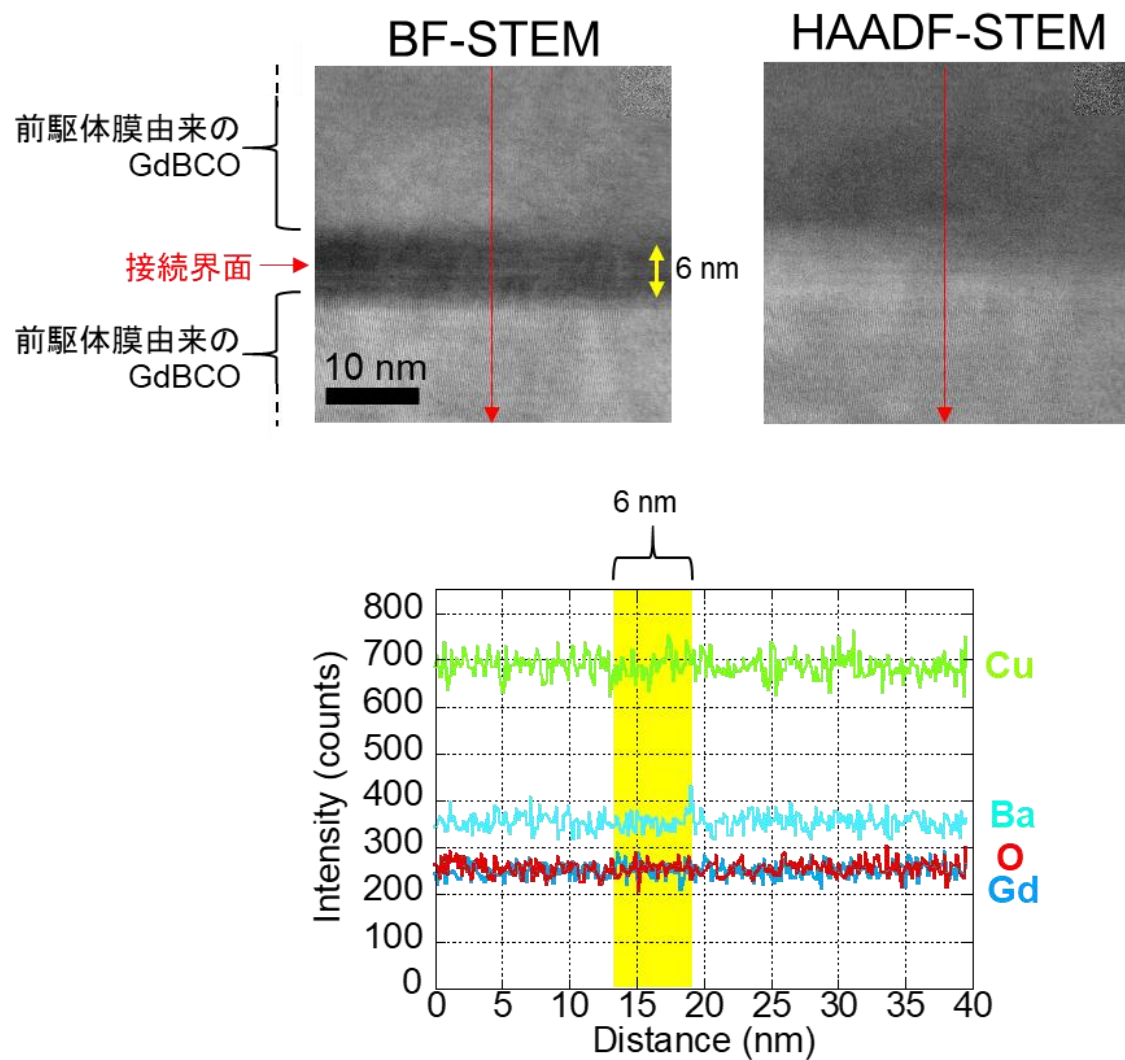


Figure 3-12. (b) Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内に示す(b)の領域における断面 BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、観察視野の中央部を上から下に組成分析を行った結果.

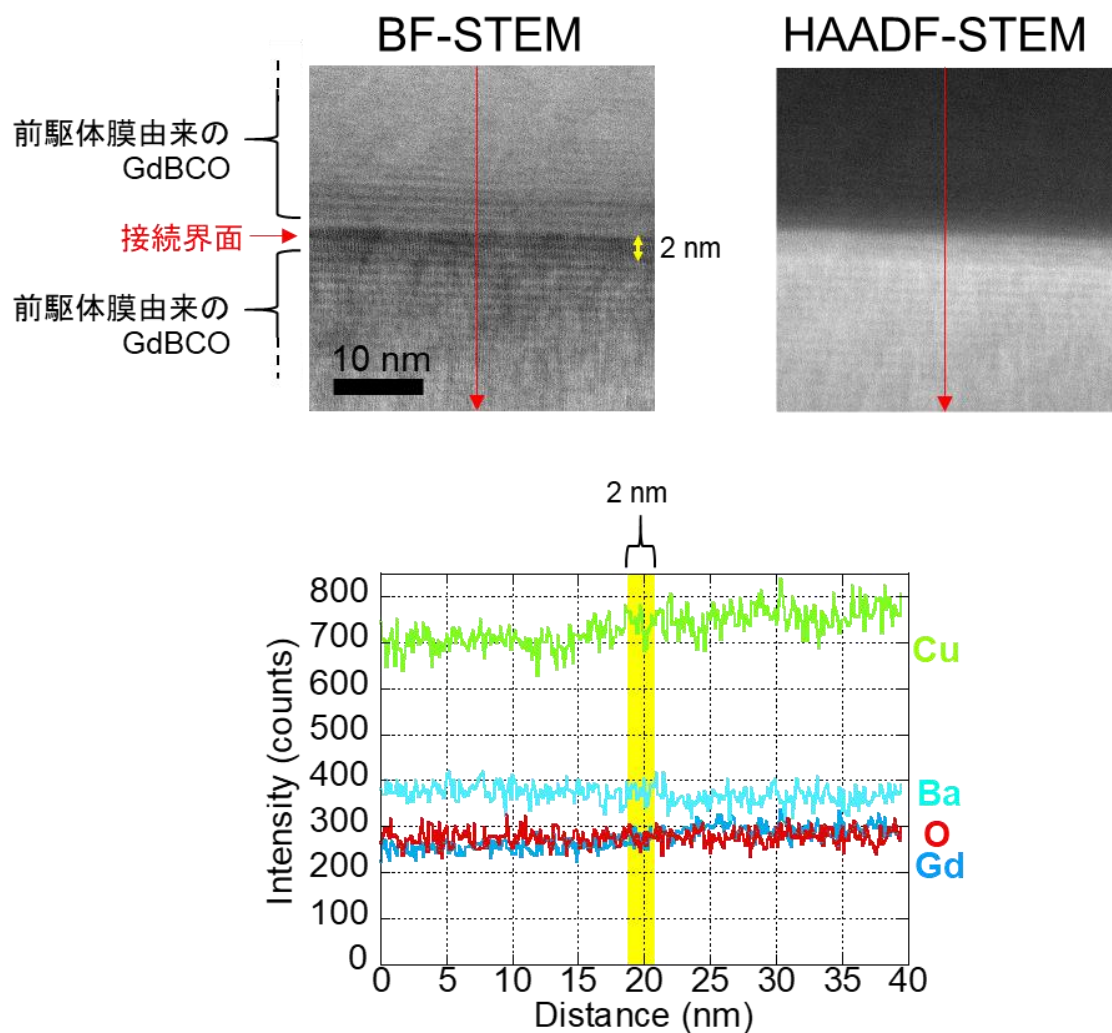


Figure 3-12. (c) Figure 3-12 (a)の BF-STEM 像内に示す(c)の領域における断面 BF-STEM 像、HAADF-STEM 像、観察視野の中央部を上から下に組成分析を行った結果.

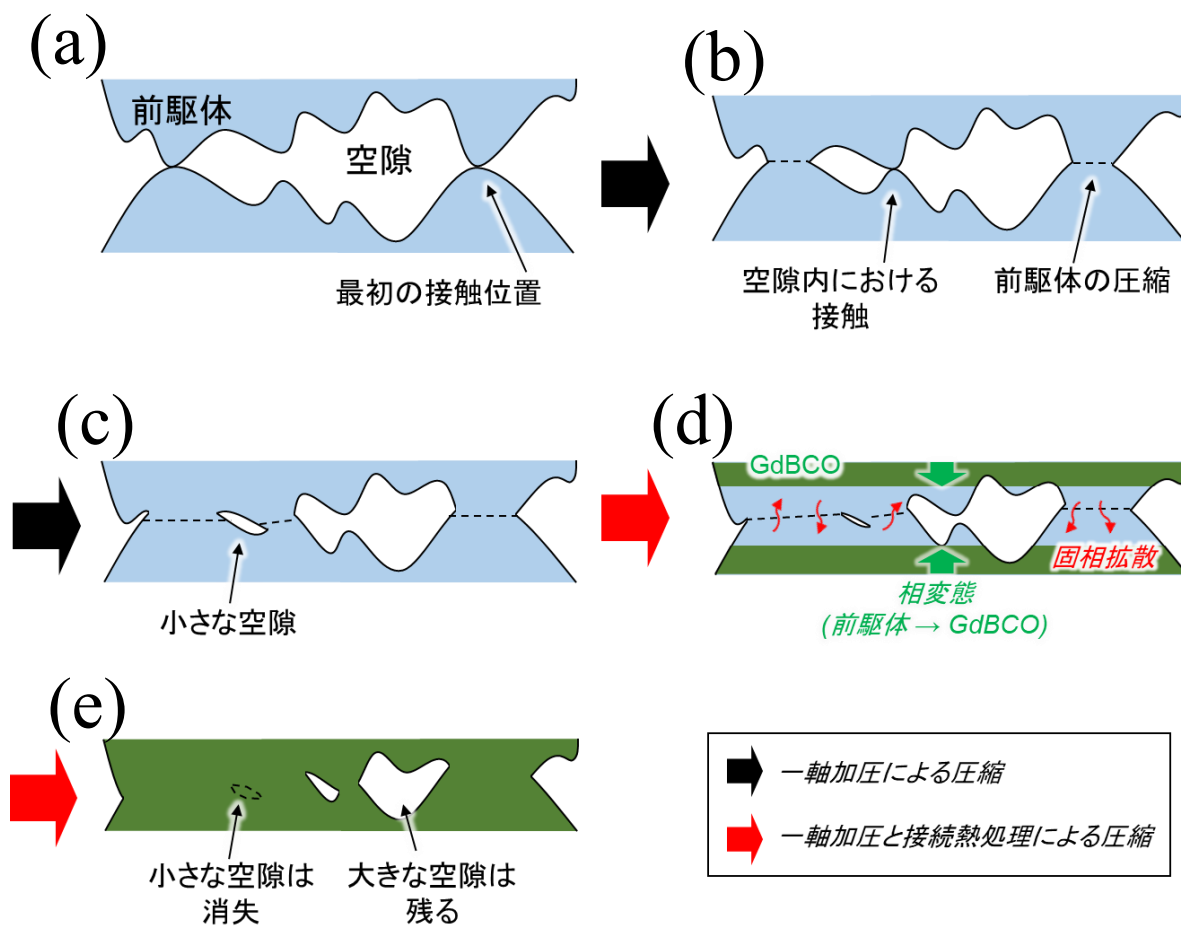


Figure 3-13. 空隙消失のメカニズム.

第4章 接続時の印加圧力を変化させた場合の影響調査

4.1. 緒言

第1章に示した接続に関する先行研究のうち、Agの安定化層を介した接続[63]、GdBCO線材の融着による接続[67]、GdBCO多結晶膜を介した接続[70]においては、いずれも接続時に対向部を一軸加圧して接続体を得ることに成功している。このことから、REBCO線材の接続において印加圧力（Joint pressure: P_j ）は重要な因子あり、 P_j の影響調査は接続メカニズムの考察に有効であると考えられる。しかし、これまで超伝導接続の先行研究において P_j に関する詳細な調査は行われていない。安定化層を介した接続の先行研究においては、Moriらによって P_j の影響調査が行われている[63, 64]。 P_j が約10 MPaよりも小さい時は安定化層同士の原子拡散が十分に進行せず、2つの試料間において密着性の良い接続体を得ることが難しく、接続抵抗が大きくなってしまう。これに対し、 P_j が約10 MPaよりも大きい時は安定化層同士の原子拡散は十分に進行して抵抗の低い組織が得られることが報告され、更に圧力を上げると、REBCO層に悪影響を及ぼすために接続抵抗が大きくなってしまう。このように、安定化層を介した接続の先行研究においては適切な P_j が存在することが報告されている[63, 64]。

本章では、第3章にて有用性が示された新接続手法において、 P_j を変化させた場合の電流特性、機械的特性、組織への影響を調査した。得られる知見は他の接続手法においても有用な情報になることが期待される。

4.2. 実験方法

接続試料の作製条件および酸素アニール条件は、 P_j 以外は第2章2.2節で示した条件と同一とし、本章では P_j を1.1、8.1、18.4、40.7 MPaと変化させて試料を作製した。 P_j の調整はTable 4-1に示すように、対向部に印加する荷重と対向させる面積を調整することで行った。例えば、荷重が3.3 kg、対向面積が28.3 mm²の時、対向部にかかる P_j は1.1 MPaとなる。

まず、各 P_j における圧力分布を感圧紙を用いて調査した。本研究で用いた感圧紙は、FUJIFILM社製のプレシート LWPS（低圧用）およびプレシート MSPS（中圧用）であり、圧力が印加された領域は白色から赤色に変化する。赤色の濃淡からおおよその圧力を見積もることができる。なお、低圧用および中圧用感圧紙における測定可能

圧力範囲はそれぞれ 2.5～10 MPa および 10～65 MPa である。接続試料を剥がした後の対向部の光学顕微鏡像における接続部の輪郭を、感圧紙を用いた圧力分布の調査結果と比較することで、接続部に印加された圧力の平均値 (Locally applied pressure: P_L) を見積もった。

作製した接続試料について四端子法を用いて T_c および 65 K における I_c を測定した。また、引張試験を行い、機械的特性として剪断応力および剪断歪みを評価した。接続試料を剥がし、光学顕微鏡、XRD、TEM を用いて接続部における組織の評価を行った。各評価の条件は第 2 章 2.3.節で示した条件と同一とした。

4.3. 実験結果

4.3.1. 光学顕微鏡を用いた対向部の表面観察

接続試料をピンセットで剥がし、対向部を光学顕微鏡により観察した。Figure 4-1 にその結果を示す。いずれの光学顕微鏡像においても、明るいコントラストとして接続部が観察された。また、いずれの試料においても、接続部が対向部の端に偏って存在していることも示された。試料の接続面積は 1.1、8.1、18.4、40.7 MPa の P_j でそれぞれ 0.9、3.5、3.3、4.3 mm²、接続面積率はそれぞれ 3.3、9.7、15.3、44.2%と算出された。

4.3.2. 感圧紙を用いた印加圧力の分布調査

Figure 4-2 (a)に、各 P_j における圧力分布を調査した後の感圧紙の外観写真を示す。図の横方向が接続試料作製時の長手方向であり、図中の破線で囲っている領域が対向部である。また、印加荷重を破線で囲った領域の面積で除すことで、本測定で各感圧紙に印加された実際の圧力値を算出し、 P^* として図中に示した。 P_j が 1.1 MPa の時、低圧用感圧紙には対向部の左下に圧力が印加された痕跡が観察されたものの、中圧用感圧紙には圧力が印加された痕跡が観察されなかった。このことから、圧力は対向部の左下に集中して印加され、その圧力は 10 MPa 以下であることが分かった。 P_j が 8.1～40.7 MPa の試料では、いずれにおいても中圧用感圧紙の対向部の左下に圧力が集中して印加された痕跡が観察され、低圧用感圧紙ではその圧力印加部がより広範囲に観察された。

これらの結果から、Figure 4-1 にて示された接続部が対向部の端に偏った原因は、圧力が対向部の端に偏って印加されたためであると考えられた。この圧力の偏りの原

因は、線材試料自身の反りに加えて、Figure 4-2 (b)に示すように試料を金属用ハサミで切断する際の試料の反りが原因であると考えられる。

Figure 4-2 (a)で得られた各 P_j の対向部における圧力分布の結果を Figure 4-3 にカラーマップで表し、更にそのマップ上に Figure 4-1 で得られた接続部の輪郭を重ねたものを示す。ここで、接続部に印加された圧力の平均値を P_L と定義し、各 P_j における P_L を試算した。その結果、1.1、8.1、18.4、40.7 MPa の各 P_j における試料の P_L は、それぞれ約 2.5、30、45、65 MPa と見積もられた。Figure 4-4 (a)に示す P_j と P_L の関係より、 P_j の増加に伴い P_L も増加し、また、Figure 4-4 (b)に示す P_L と接続面積率の関係より、 P_L の増加に伴い接続面積率が増加することが明らかとなった。

4.3.3. 四端子法を用いた T_c 、 I_c および R_j 測定

4.3.3.1. T_c および I_c 測定

Figure 4-5 (a)に各 P_L で作製した試料の T_c 測定の結果を示す。いずれの試料においても温度の低下に伴い抵抗値が減少し、95 K から 85 K にかけて抵抗値は 4 桁以上減少しており、いずれの試料においても超伝導転移が認められた。 P_L が 2.5、30、45、65 MPa の時の $T_{c\text{ onset}}$ はそれぞれ 93.6、93.6、93.2、93.4 K、 $T_{c\text{ zero}}$ はそれぞれ 92.2、91.7、90.0、87.9 K であった。また、 P_L が 30、65 MPa の試料では、 $T_{c\text{ onset}}$ が二段階で観測され、二段階目（低温側）の $T_{c\text{ onset}}$ はそれぞれ 92.0、89.4 K であった。二段階の $T_{c\text{ onset}}$ が観測された原因としては、第 3 章で考察したように、対向部と非対向部における GdBCO 結晶中の酸素ドーパ量の違いと考えられる。

Figure 4-5 (b)に、 P_L と一段階目（高温側）の $T_{c\text{ onset}}$ および $T_{c\text{ zero}}$ の関係を示す。 P_L を増加させた時、 $T_{c\text{ onset}}$ は変化しないのに対し、 $T_{c\text{ zero}}$ は低下することが示された。つまり、 P_L を大きくすると $T_{c\text{ onset}}$ と $T_{c\text{ zero}}$ の差 (ΔT_c) が大きくなることが示された。

Figure 4-6 (a)に各 P_L で作製した試料を 65 K、自己磁場中で I_c 測定を行った結果を示す。各 P_L における I_c は 0.8、2.5、1.0、0.4 A であった。これらの値を Figure 4-1 で求めた接続面積で除すことで J_c を求めた。各 P_L における J_c は 88.9、71.4、30.3、9.3 A/cm² と算出され、Figure 4-6 (b)に示すように P_L の増加に伴い J_c が低下することが示された。また、Figure 4-6 (a)の I - V 曲線から各 P_L における n 値を算出したところ、12.9、10.8、8.2、6.3 であった。Figure 4-6 (c)に示す P_L と n 値の関係より、 P_L の増加に伴い n 値も低下することが示された。

4.3.3.2. R_j の評価

Figure 4-7 (a)-(d)は Figure 4-6 (a)の各 P_L における I - V 曲線で電圧値が急激に立ち上がった部分の拡大図をそれぞれ示す。Figure 4-7 (a)における電圧が急激に立ち上がった直後の I および V の値 (0.7 A , $37.1\text{ }\mu\text{V}$) を用いて $P_L=2.5\text{ MPa}$ の場合の R_j の上限値を求めたところ、 $468\text{ n}\Omega\text{ cm}^2$ と見積もられた。3.3.2.4.節と同様にして、Figure 4-7 (b)-(d)より $P_L=30, 45, 65\text{ MPa}$ の場合の R_j の上限値を見積もると、それぞれ $8, 18, 20\text{ n}\Omega\text{ cm}^2$ と見積もられた。Figure 4-7 (e)に P_L と R_j の上限値の関係を示す。 $P_L=30, 45, 65\text{ MPa}$ の場合の R_j の上限値は安定化層を介した接続における $R_j=3.7\text{ n}\Omega\text{ cm}^2$ [63]と同程度の値であった。それに対して $P_L=2.5\text{ MPa}$ の場合の R_j は他の試料に比べて2桁大きな値を示した。

これらのことから、 R_j は P_L に依存性を示すこと、本実験条件の範囲では P_L が 30 MPa のときに R_j が最小となること、が明らかとなった。

4.3.4. XRD を用いた対向部の結晶構造解析

P_L の変化に伴う T_c および J_c の変化を考察するために、接続試料を剥がした後、各対向部について XRD 測定を行った。Figure 4-8 (a)に各 P_L で作製した試料の対向部における XRD 測定の結果を示す。比較のため、GdBCO 線材の XRD 測定の結果も併せて示す。なお、各ピーク強度は 33.1° の CeO_2 200 のピーク強度で規格化して表している。いずれの試料においても GdBCO 00 l ピークが確認されたことから、いずれの対向部においても GdBCO が c 軸配向して存在することが示された。また、 P_L が 2.5 MPa および 30 MPa の試料において GdBCO 線材と同様の XRD プロファイルが得られたのに対し、 45 MPa および 65 MPa の試料においては 40.8° に $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ もしくは BaCuO_2 に由来する第二相のピークが観測された。

CeO_2 200 ピークの強度を 1.0 cps として、 P_L が $2.5, 30, 45, 65\text{ MPa}$ の試料における GdBCO 006 ピークの積分強度を式(2-7)により算出したところ、積分強度はそれぞれ $9.0, 5.0, 3.8, 1.5\text{ cps}\cdot\text{deg.}$ であった。Figure 4-8 (b)に示す P_L と GdBCO 006 ピークの積分強度の関係より、 P_L の増加に伴い GdBCO の積分強度が減少することが示された。

P_L が $2.5, 30, 45, 65\text{ MPa}$ の試料における GdBCO 00 l ピークの位置から、Figure 2-18 で示した c 軸長と y の関係を元に y を算出したところ、 y はそれぞれ $6.68, 6.67, 6.66, 6.59$ であった。Figure 4-8 (c)に示す P_L と y の関係より、 P_L の増加に伴い y が低下することが示された。

4.3.5. 引張試験による接続試料の機械的特性の評価

各 P_L で作製した接続試料の機械的特性を引張試験により評価した。Figure 4-9 (a)にその結果を示す。 P_L が 2.5 MPa の試料では、剪断歪みが 12 になるまで剪断歪みの増加に伴い剪断応力が比例して増加したことから、弾性的に伸びたことが示された。剪断歪みが 12 になった時に剪断応力が急激に低下し、接続部が剥がれた。弾性変形の途中に剥がれたことから、接続試料のセラミックスの部分で剥がれたことが示された。 P_L が 30、45 MPa の試料では、剪断歪みが 7 になるまで剪断応力がわずかに増加した後、剪断歪みが 42 になるまで剪断応力が一定であった。この挙動は引張試験を行うために試料両端に空けた穴の変形によるものであると考えられる。剪断歪みが 42 を超えた後は、 P_L が 2.5 MPa の試料と同様に弾性変形した後にセラミックスの部分で剥がれた。 P_L が 65 MPa の試料では、剪断歪みが 53 になるまで P_L が 30、45 MPa の試料と同様の挙動を示したが、剪断歪みが 53 を超えた後は塑性変形をしたような挙動を示した。

Figure 4-9 (a)の P_L が 2.5、30、45、65 MPa の試料における剪断応力の最大値は、それぞれ 5.0、5.5、6.3、4.5 MPa であった。これらの値を接続部が耐えうる剪断応力 (Peel-off stress) と考え、Figure 4-9 (b)に P_L と Peel-off stress の関係を示した。 P_L が 45 MPa までは Peel-off stress が増加したことから、印加圧力の増加に伴い接続部における単位面積あたりの密着性が向上したことが示唆された。一方、 P_L が 65 MPa の試料では 45 MPa の試料よりも接続部の密着性が向上していることが予想されるにもかかわらず、Peel-off stress が低下した。このことは、 P_L が 65 MPa の試料では 2.5~45 MPa の試料とは異なる特異的な現象が生じていることを示唆している。そこで、次節において微細組織を観察した。

4.3.6. TEM を用いた接続部の断面観察

Figure 4-10 に各 P_L で作製した接続試料の接続部の断面 BF-TEM 像を示す。 P_L が 2.5、30、45 MPa の試料では、それぞれの試料間では顕著な変化は観察されず、いずれの試料においても下地の GdBCO と前駆体由来の GdBCO が均質な層構造になっていることが示された。また、これら全ての試料において最表面が GdBCO であったことから、引張試験において剥がれたセラミックス部分は GdBCO 層であることが分かった。

一方、印加圧力が 65 MPa の試料では、観察した範囲においては GdBCO が観察されず、観察視野全体で形や大きさが不均質な結晶粒が観察された。STEM-EDS を用い

た組成分析の結果、これらの結晶粒は Ba-O や Gd-Ba-O などであることが判明した。また、接続界面の位置も不明瞭であった。これらのことから、 P_L が 65 MPa の試料では、接続熱処理中に下地の GdBCO と追加堆積した前駆体膜が熔融し、それらの液相が炉冷中に第二相へと結晶化したことが考えられた。

4.4. 考察

まず、 R_j について考察する。圧力条件を振ったうち、最も低圧の $P_L = 2.5$ MPa で作製した試料の R_j ($= 468 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$) は、他の P_L で作製した試料の R_j ($8 \sim 20 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$) に比べて 2 桁高かった。また、引張試験において $P_L = 2.5$ MPa で作製した試料は機械的特性が低く、界面における密着性が低いことが示された。これらの結果から、界面の密着性が R_j を大きく左右する因子であることが示唆された。

また、いずれの試料の R_j も Ag 安定化層を介した接続における報告値 ($3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ [63]) と同程度であった。この原因としては、3.4.2 節にて議論したように、接続界面における歪み、第二相、空隙、などが考えられる。

Figure 4-5 および Figure 4-6 の結果から、 P_L の増加に伴い T_c および J_c が低下することが示された。この原因を推察するために、接続試料における y の分布について考察する。Figure 4-11 に、YBCO 多結晶 ($y = 6.60$) の酸素拡散係数 (D) のアレニウスプロットを示す[91]。酸素アニールの熱処理温度における D を Figure 4-11 から読み取り、得られた D と熱処理時間を式(4-1)に代入することで、酸素拡散距離 (l) を見積もることができる[91]。

$$t(\text{s}) = \{l(\text{cm})\}^2 / D(\text{cm}^2/\text{s}) \quad \text{式(4-1)}$$

本研究における酸素アニール時の熱処理温度は 773 K、保持時間は 200 h (7.2×10^5 s) であるため、式(4-1)より本研究における l は 470 μm と試算される。これに対し、Figure 4-1 に示した P_L が 65 MPa の試料における接続部の端から中心までの距離はおおよそ 900 μm である。このことから、接続部の中心部は y が 6.60 よりも小さいことが見積もられた。

このように、接続部の端から中心部までの距離が長い時、接続部中心部への酸素拡散は困難になる。Figure 4-12 に、上述した D に関する考察を元に考えられる y の分布の模式図を示す。 P_L を増加させた時、接続面積が増加した一方で (Figure 4-1)、 y が低下した (Figure 4-8 (c)) が、これは Figure 4-12 に示すように接続面積の増加に伴い、

接続部の中心部への酸素拡散が困難になり、接続部の中心部における低 y 領域が拡大したためであると考えられる。Figure 1-6 に示した y と T_c の関係より[28]、 T_c は接続部の端部から中心部へ向かって低下し、接続部の中心部には超伝導転移しない領域（GdBCO の結晶構造は正方晶）も存在する可能性がある。 P_L の増加に伴い $T_{c\text{ zero}}$ が低下した原因は（Figure 4-5 (b)）、接続部の中心部における低 T_c 相および正方晶相の体積分率の増加によるものであると考えられる。また、 T_c が高いほど J_c が高くなることが知られていることから[92]、 P_L の増加に伴い J_c が低下した原因としては、接続部の中心部における低 T_c 相および正方晶相の体積分率の増加が挙げられる。 P_L の増加に伴う n 値の低下の原因として、接続部における y の不均一性が挙げられる。

次に、機械的特性について考察する。第 1 章の 1.6 節で示したとおり、REBCO 電磁石には拡張しようとする応力が働き、電磁石中の REBCO 層には引張方向に 500 MPa のフープ応力が印加される報告がある[29]。マグネット中での使用を想定すれば、接続部においてもこのフープ応力に耐える必要があると考えられる。本研究の引張試験に使用した試料における前駆体膜の厚さと GdBCO 層の厚さの合計は 2.3 μm 、幅は 6 mm であることから、断面積は $1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 (= 2.3 \mu\text{m} \times 6 \text{ mm})$ と算出される。この面積に 500 MPa のフープ応力が印加された時の引張強度は 7.0 N ($= 500 \text{ MPa} \times 1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2$) と算出される。 P_L が 2.5、30、45、65 MPa の試料における Peel-off stress (5.0、5.5、6.3、4.5 MPa) から、7.0 N の引張強度に耐えるために必要な接続面積をそれぞれ計算すると、1.4、1.3、1.1、1.6 mm^2 と算出された。各 P_L で接続した時の接続面積率はそれぞれ 3.3、9.7、15.3、44.2%であったことから、Figure 4-13 に示すように、7.0 N の引張強度に耐えるために必要な対向部の面積はそれぞれ 42.4、13.4、7.2、3.6 mm^2 であることが示された。このことから、実用化に求められる機械強度を達成するために必要な対向面積は、接続試料作製時の P_L を増加させることで減少させられることがわかった。

低い P_L で接続試料を作製した場合は T_c および J_c が高いが、機械的特性は低かった。Figure 4-13 の議論から、低い P_L で高い機械的特性を得るためには対向させる面積を大きくする必要があることがわかった。一方、高い P_L で接続試料を作製した際、機械的特性は高かったものの、 T_c および J_c は低かった。Figure 4-12 の議論から、高い P_L で高い T_c および J_c を得るためには接続部内部への酸素拡散の困難さを解決する必要があることが判明した。本来、先行研究で報告されている YBCO 線材単線の J_c である 5600 A/cm^2 [87] に匹敵する J_c が得られた試料のうち、最も大きな P_L が理想的な P_L であるが、本章で得られた J_c の最高値は P_L が 2.5 MPa の試料で 88.9 A/cm^2 と

低く、 R_j は $8 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ と大きいため、今後は実用化に向けた R_j の低下および J_c の向上が求められる。

最後に、断面 TEM 観察の結果において (Figure 4-10)、 P_L が 65 MPa の試料において液相を介した可能性が示されたことについて考察する。その考察をするために、 P_L が 65 MPa の試料の対向部から接続部のみを切り分け、XRD 測定を行った。Figure 4-14 にその結果を示す。また、比較のため GdBCO 線材の XRD 測定の結果も併せて示す。なお、各ピーク強度は 33.1° の CeO_2 200 ピークのピーク強度で規格化した。接続部のみから取得した XRD プロファイルにおいて GdBCO 00 l ピークが確認されたことから、接続部全体としては c 軸配向して GdBCO が接続していることがわかった。

これらの結果を元に推察される、 P_L が 65 MPa の試料の断面模式図を Figure 4-15 に示す。接続部の中心部から FIB を用いて TEM 試料を切り出したため、液相を介したことが示唆された組織は接続部の中心部に位置し、周囲には c 軸配向した GdBCO が存在していたと考えられる。接続熱処理中に液相を介してしまうと、1.5節で示した先行研究と同様に組織の制御が困難になってしまい、本研究で提案する接続手法の有用性を失ってしまう。そのため、接続条件と液相の発生との因果関係についての調査が求められる。

4.5. 結言

本章では、 P_L を変化させた場合の電流特性、機械的特性、組織への影響調査を行った。 P_L が 2.5 MPa の試料で R_j が大きく ($468 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$)、30、45、65 MPa の試料においても R_j は Ag 安定化層を介した接続における報告値 ($3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ [63]) と同程度であった ($8 \sim 20 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$)。引張試験の結果から、 P_L が 2.5 MPa の試料では界面の密着性が低いことが示された。これらのことから、 R_j の低下には界面における密着性を向上させることが重要であることが示された。また、 P_L の増加に伴い接続面積および機械強度は増加するが、 T_c および J_c は低下することが明らかとなった。XRD 測定および TEM 観察の結果から、 P_L の増加に伴う接続面積の増加が接続部内部への酸素拡散を困難にし、接続部内部における酸素不足が引き起こされ、 T_c および J_c の低下につながったことが示された。また、 P_L が 65 MPa の試料では、接続熱処理時に接続部の一部で液相を介したことが示された。

第 4 章の図

Table 4-1. P_j 、荷重、対向面積の関係.

P_j (MPa)	荷重 (kg)	対向面積 (mm ²)
1.1	3.3	28.3
8.1	30.1	36.4
18.4	40.3	21.5
40.7	40.3	9.7

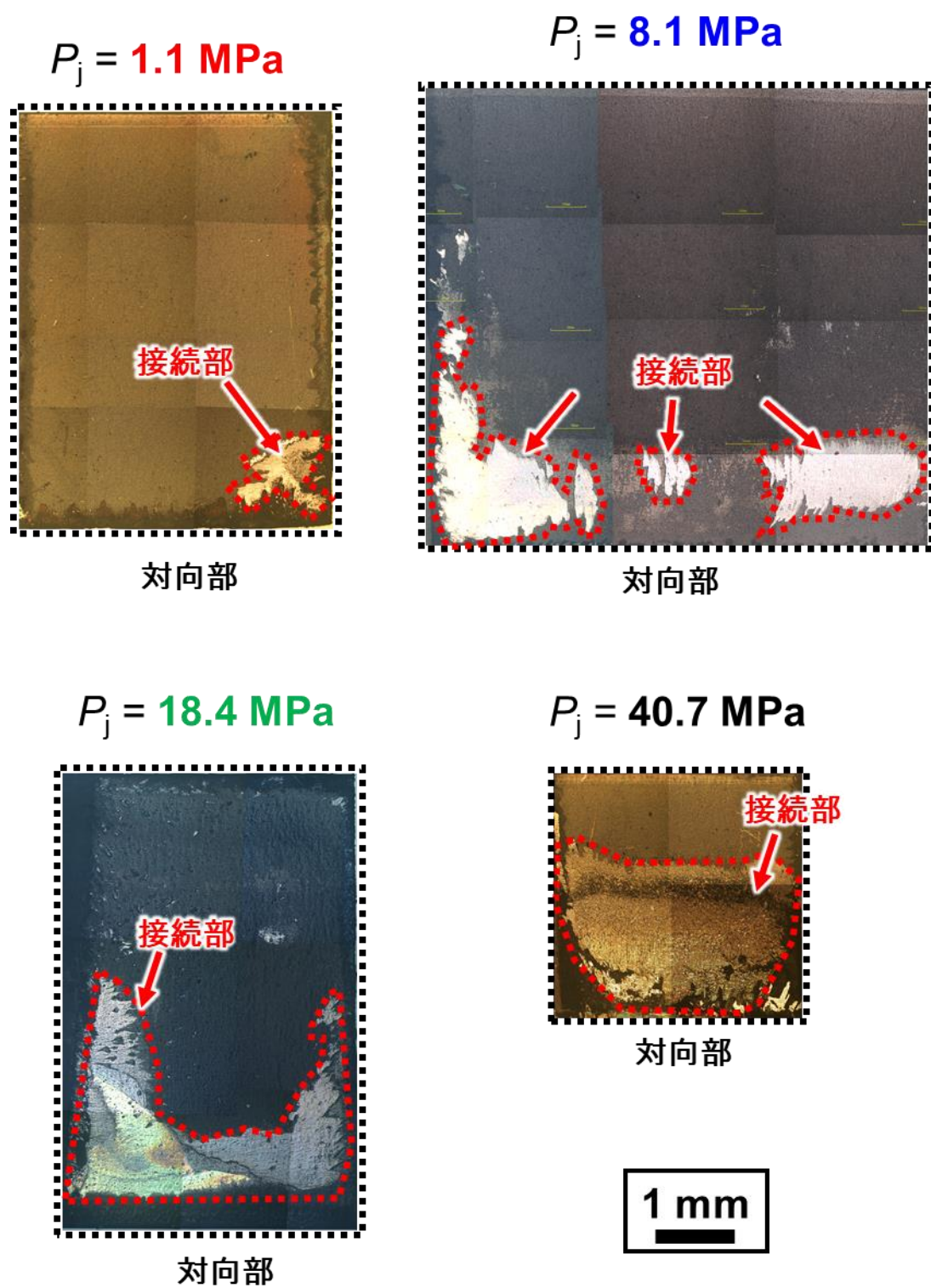
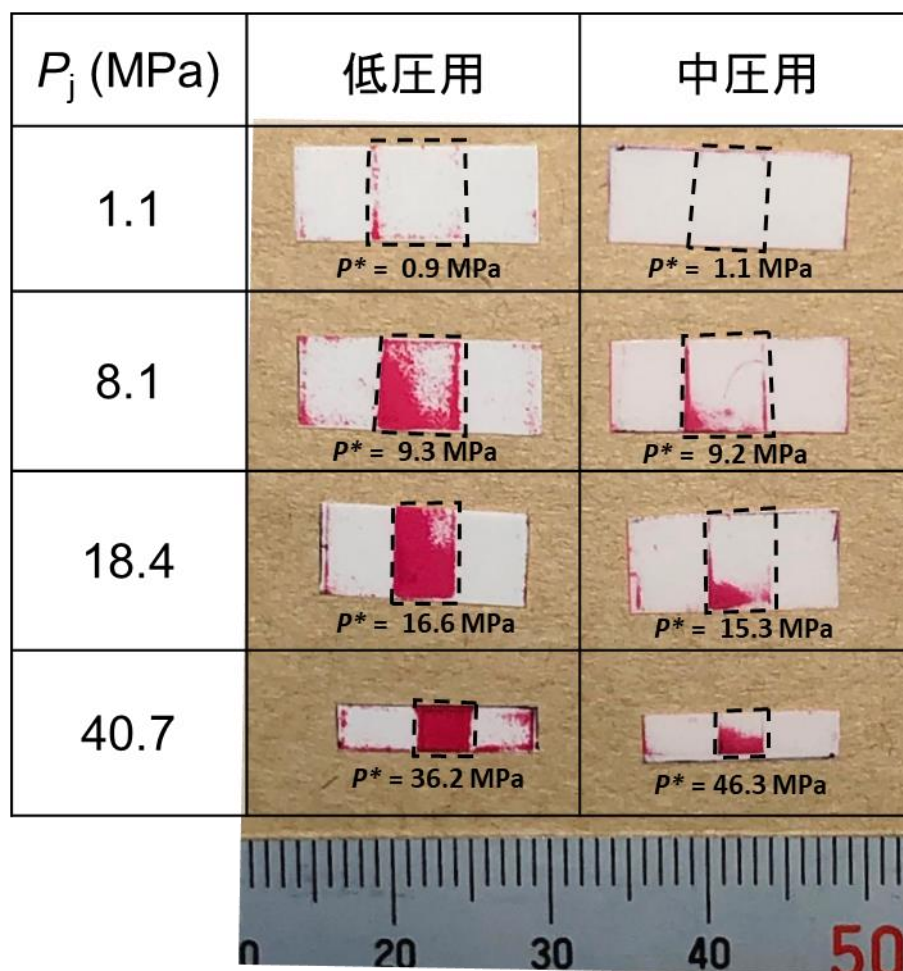


Figure 4-1. 各 P_j で作製した接続試料を剥がした後の対向部の光学顕微鏡像.

(a)



(b)

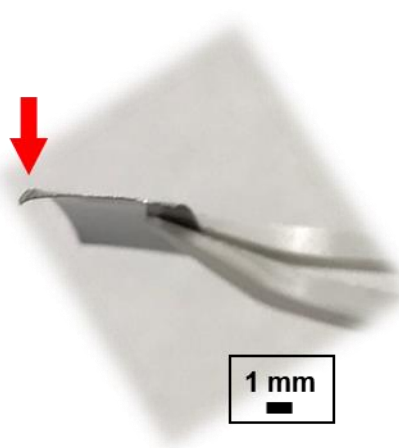


Figure 4-2. (a) 各 P_j における圧力分布を調査した後の低压用感圧紙および中圧用感圧紙の外観写真、(b) 金属用ハサミを用いて切断した試料の外観写真.

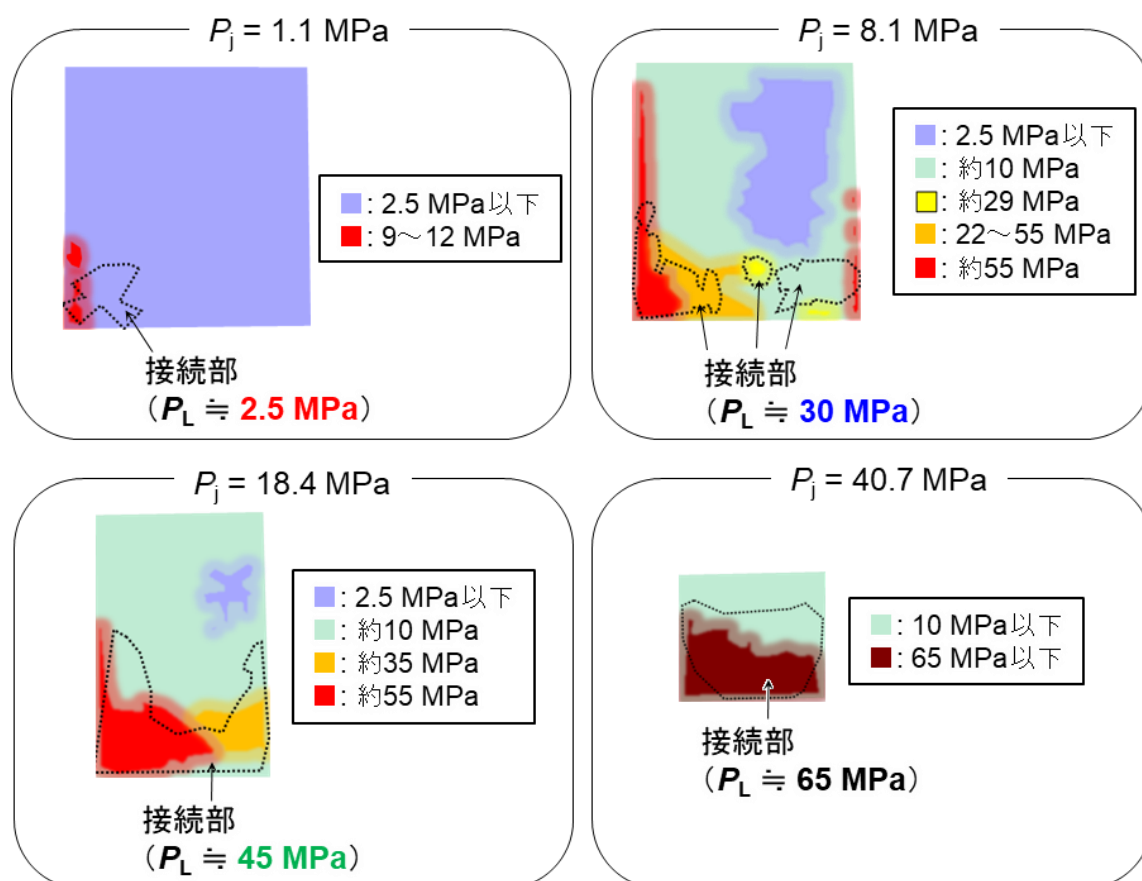
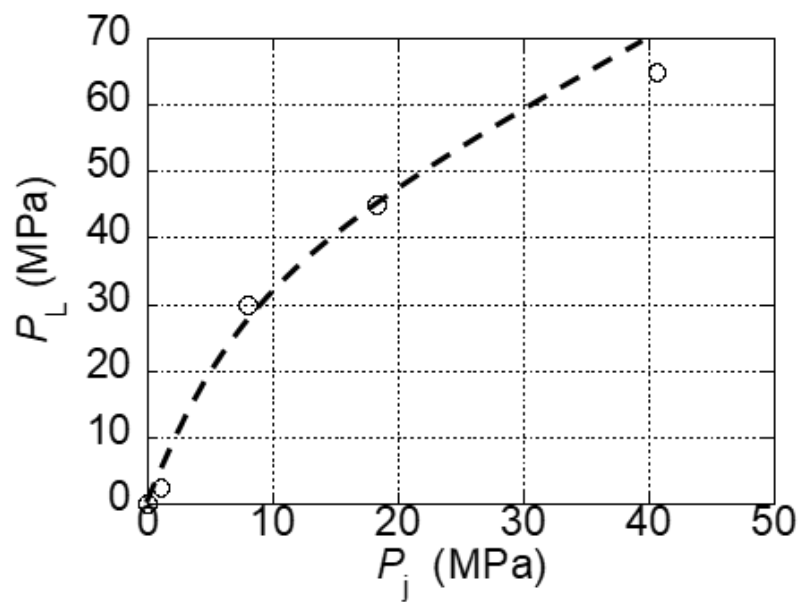


Figure 4-3. Figure 4-2 (a)で得られた各 P_j の対向部における圧力分布の結果をカラーマップで表したものに、Figure 4-1 で得られた接続部の輪郭を重ねたもの。

(a)



(b)

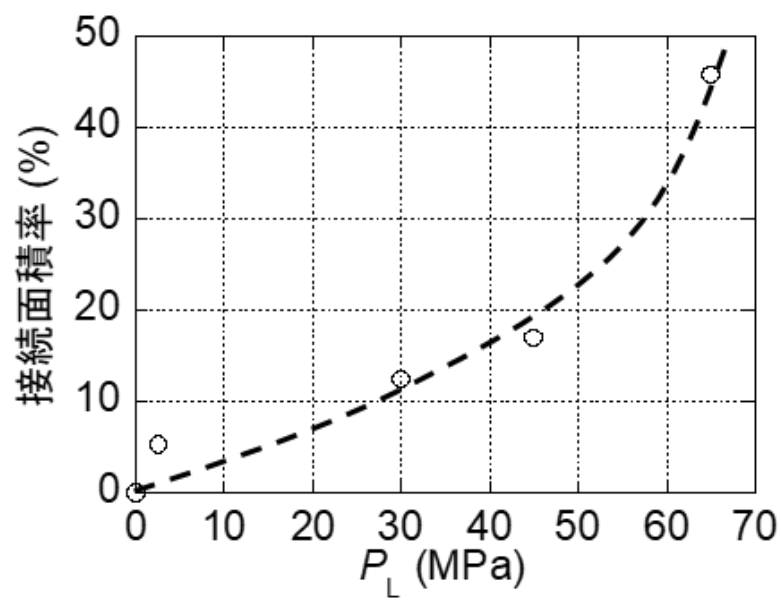


Figure 4-4. (a) P_j と P_L の関係、(b) P_L と接統面積率の関係.

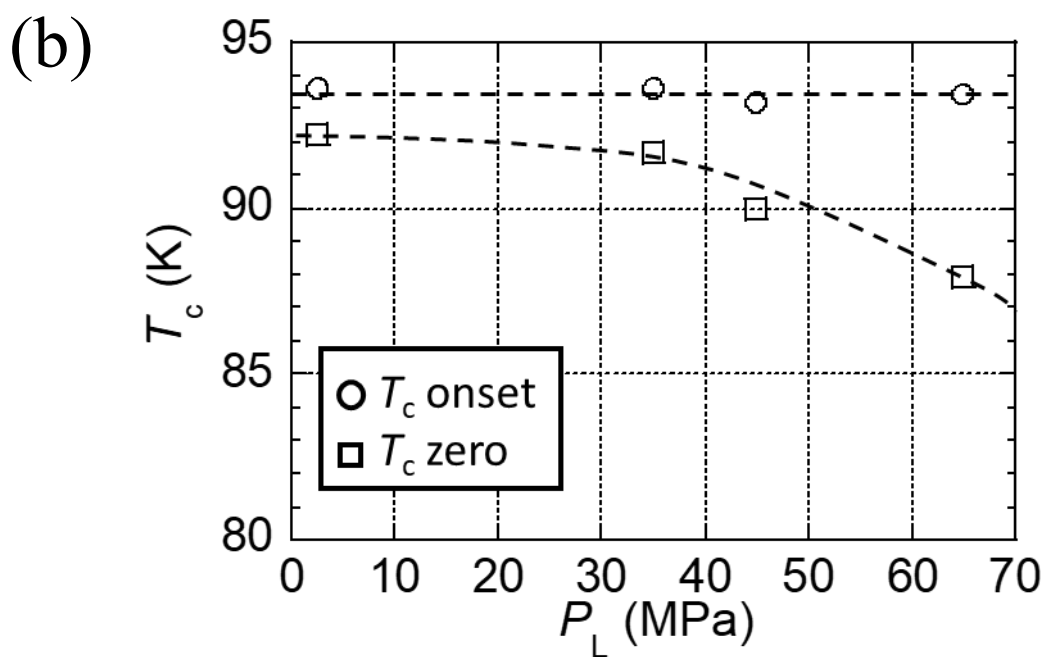
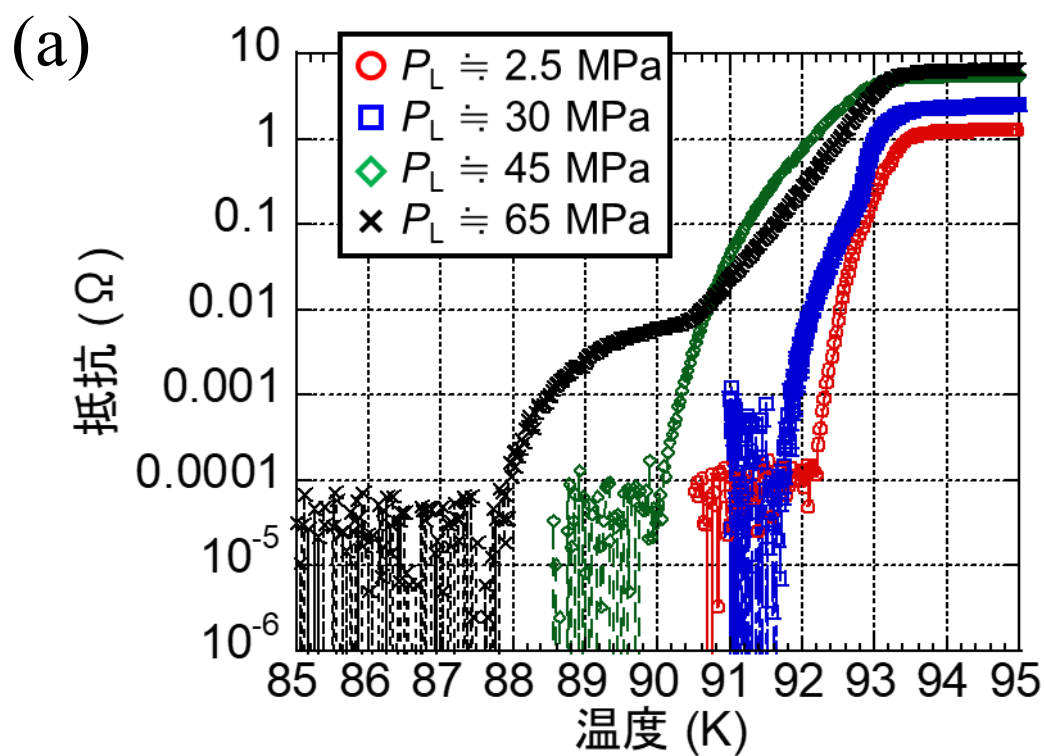


Figure 4-5. (a) 各 P_L で作製した接続試料の T_c 測定の結果、(b) P_L と T_c の関係.

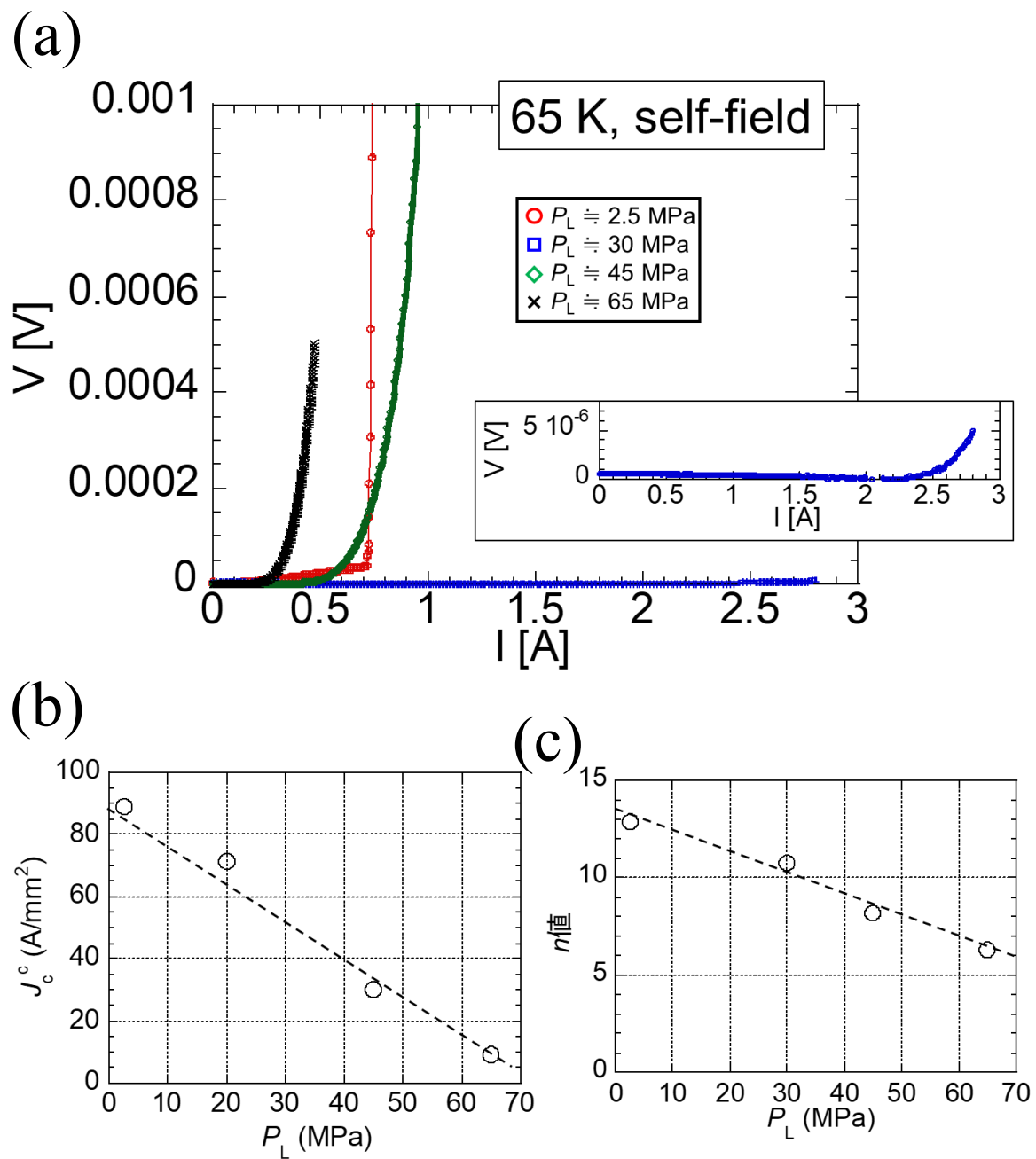


Figure 4-6. (a) 各 P_L で作製した接続試料を 65 K、自己磁場中で I_c 測定を行った結果、(b) P_L と J_c^c の関係、(c) P_L と n 値の関係。

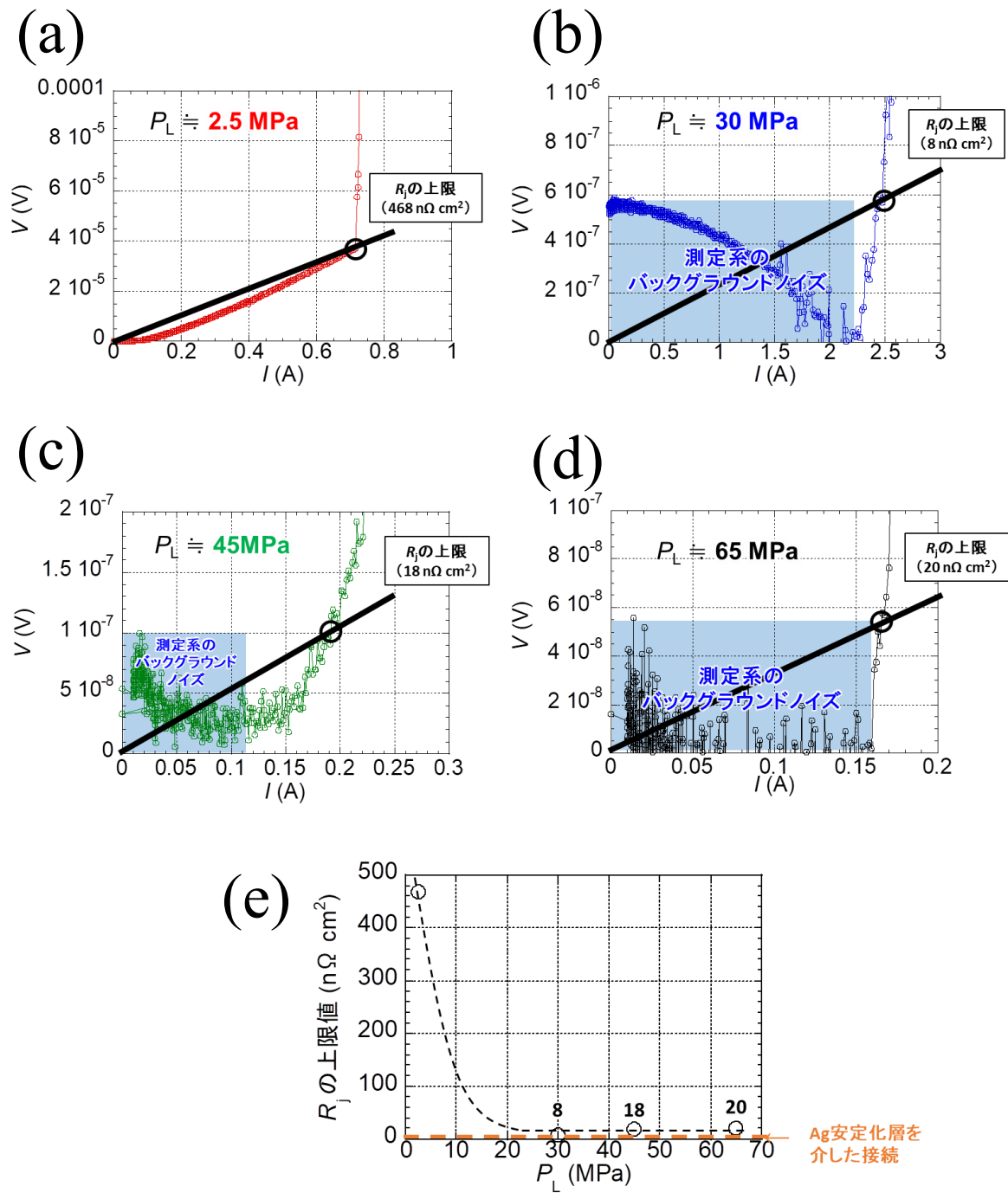


Figure 4-7.

(a)-(d) Figure 4-6 (a)の各 P_L における I - V 曲線で電圧値が急激に立ち上がった部分の拡大図.

(e) P_L と R_j の上限値の関係.

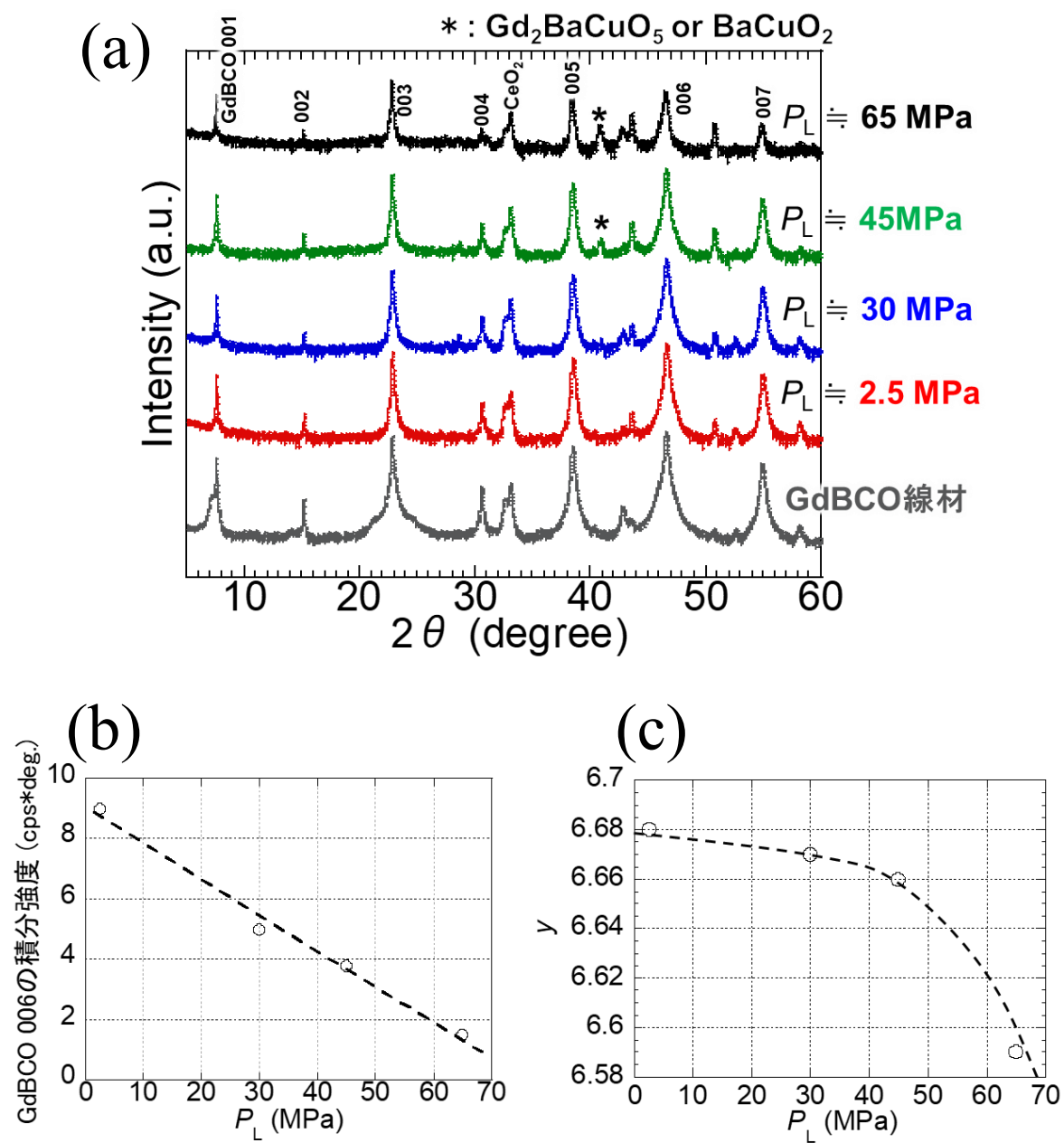


Figure 4-8. (a) 各 P_L で作製した接続試料の対向部における XRD 測定の結果、(b) P_L と GdBCO 006 の積分強度の関係、(c) P_L と y の関係。

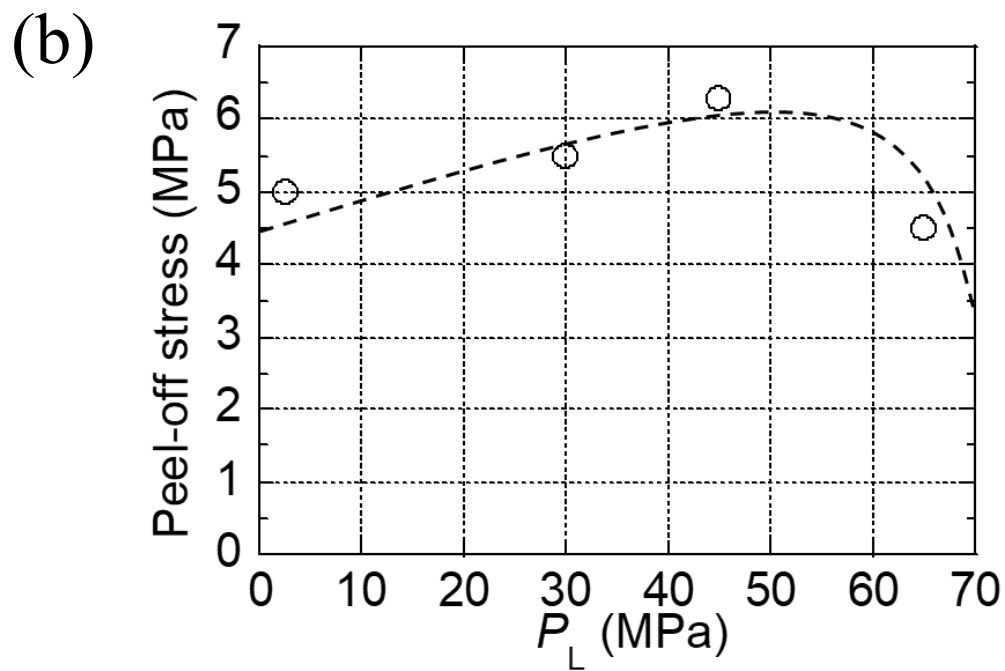
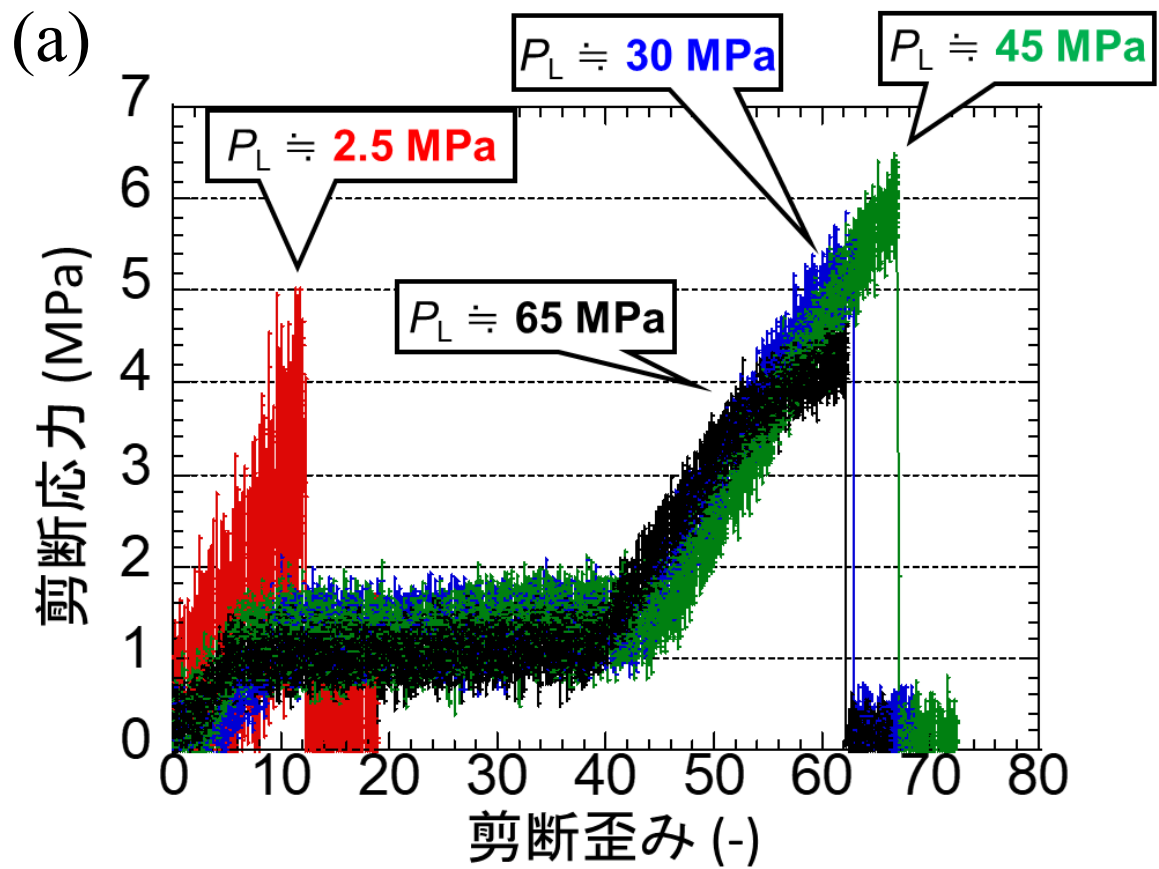


Figure 4-9. (a) 各 P_L で作製した接続試料の引張試験の結果、(b) P_L と Peel-off stress の関係.

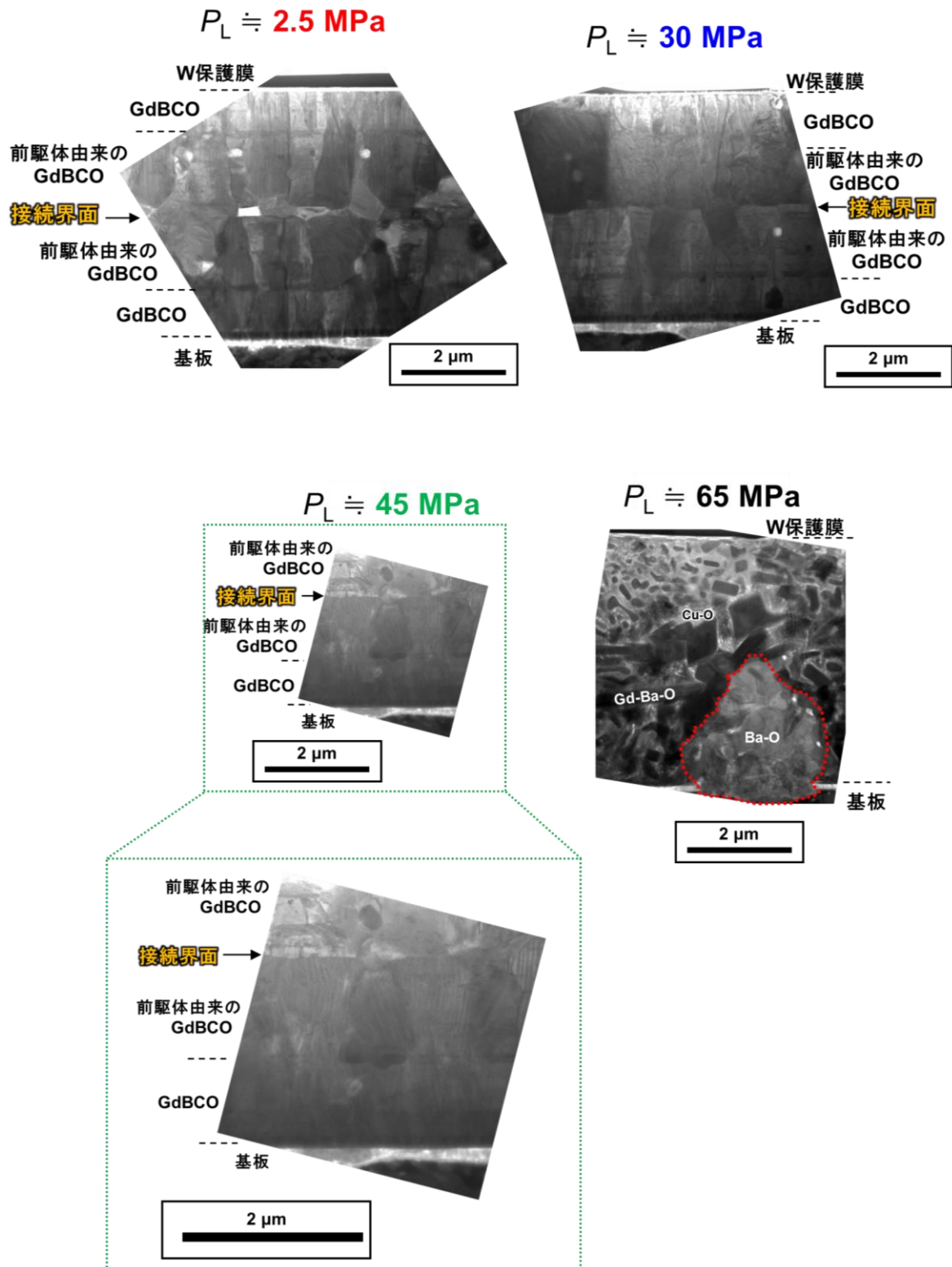


Figure 4-10. 各 P_L で作製した接続試料の接続部の断面 BF-TEM 像.

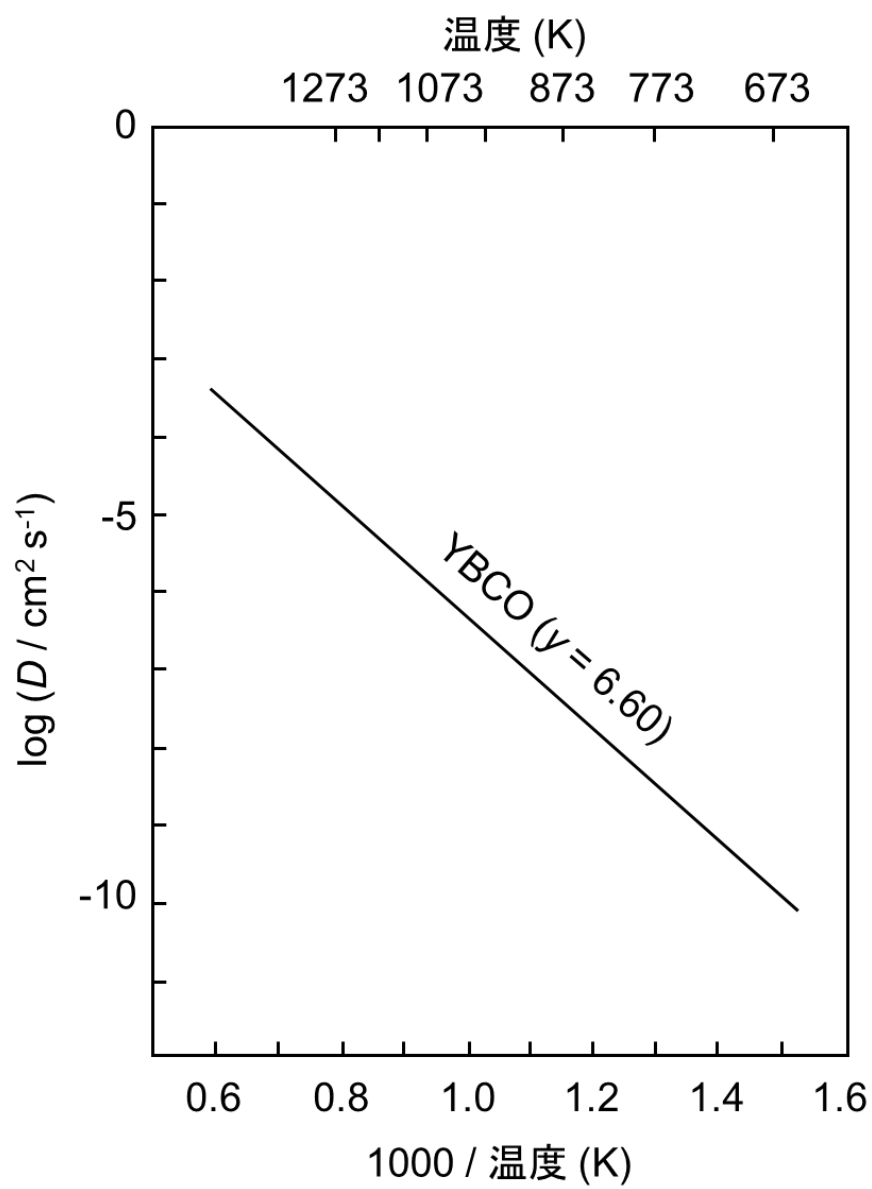


Figure 4-11. YBCO 多結晶 ($y = 6.60$)の D のアレニウスプロット [91].

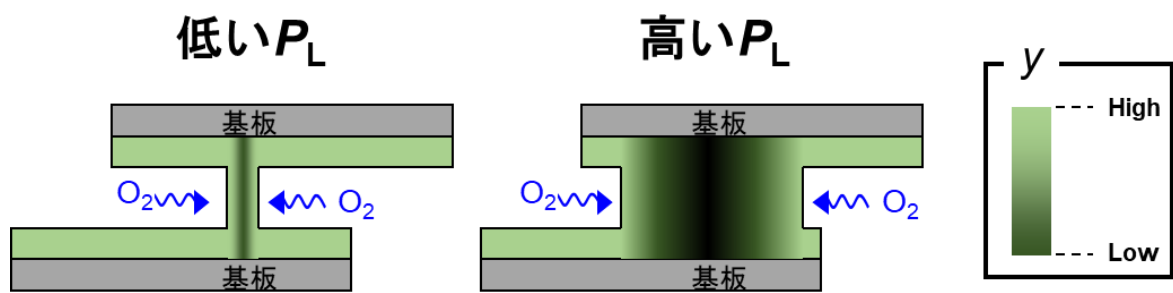


Figure 4-12. 低い P_L と高い P_L で作製した接続試料における y の分布.

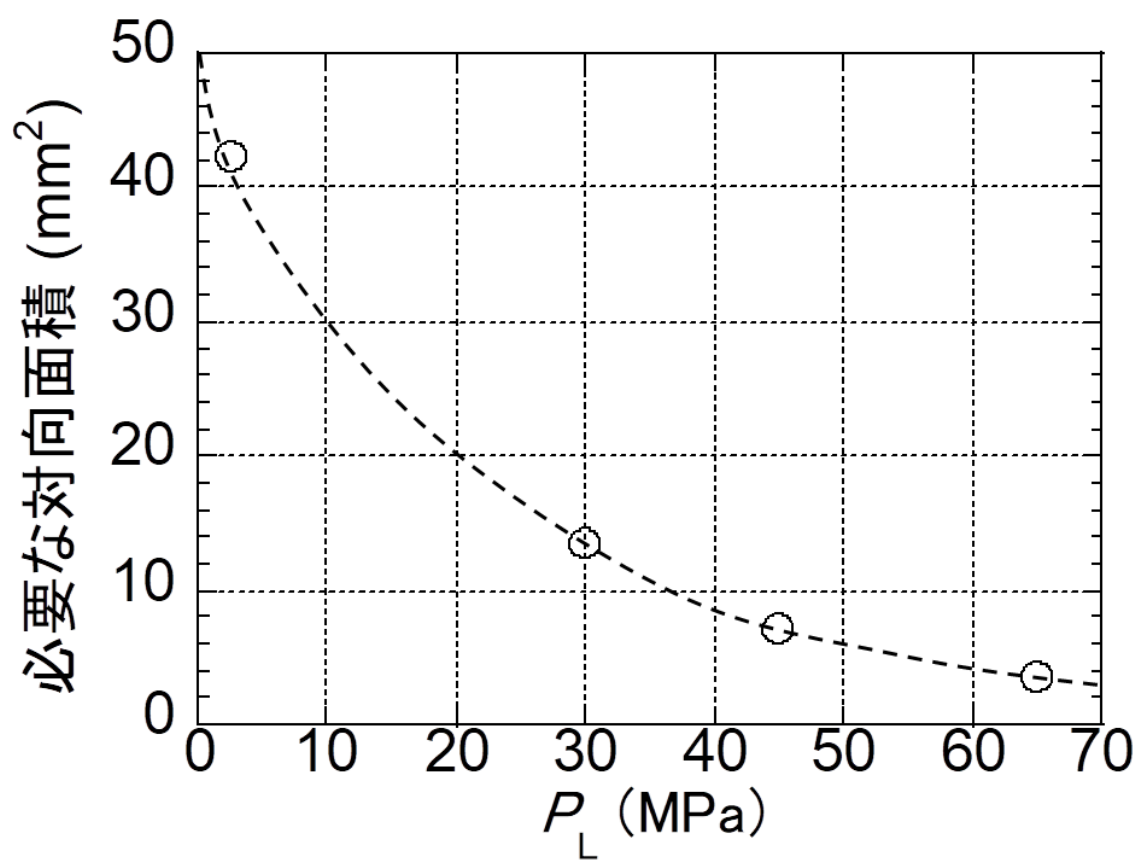


Figure 4-13. 各 P_L で接続試料を作製した際、500 MPa の引張応力に耐えるために必要と見積もられる対向面積.

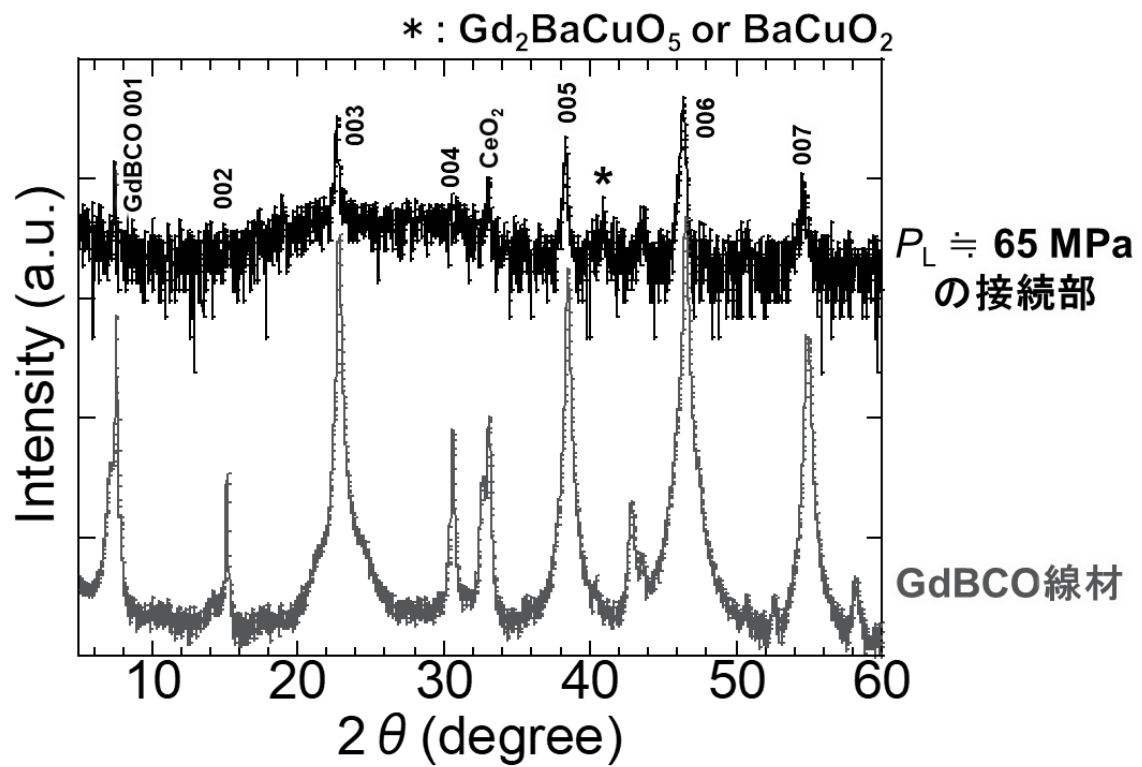


Figure 4-14. P_L が 65 MPa の試料の接続部の θ - 2θ スキャン.

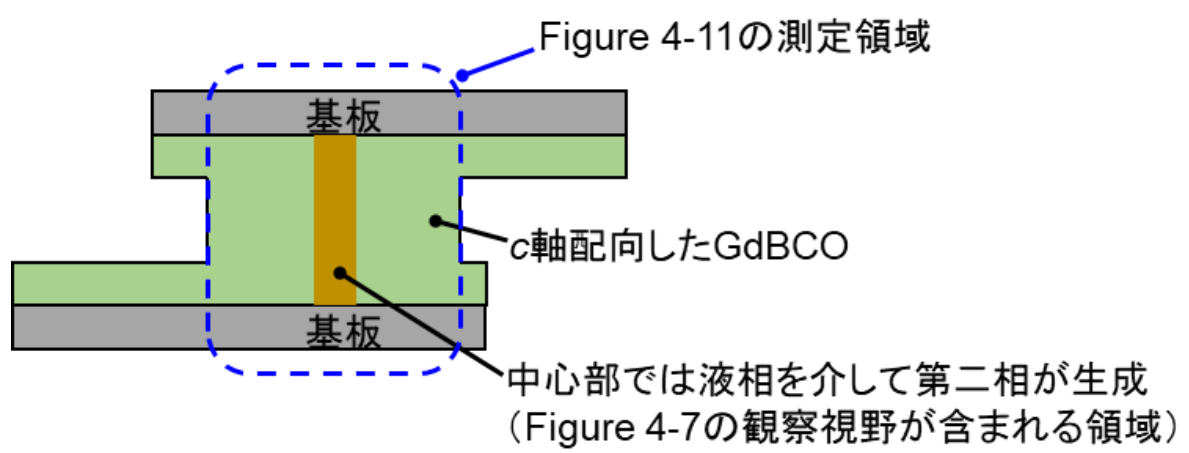


Figure 4-15. P_L が 65 MPa の試料の断面予想図.

第5章 接続時の温度および PO_2 の影響調査

5.1. 緒言

第4章において、 P_L が 65 MPa の試料では接続熱処理時に接続部の一部で液相を介して接続していることが示唆された。本章では、接続条件と液相の発生との因果関係について調査するため、圧力印加時の熱処理温度および PO_2 を変化させた場合の GdBCO の分解挙動を調査した。

5.2. 実験方法

接続試料の作製条件は、温度を 993、1093、1193 K、 PO_2 を 50、500、5000 Pa と変化させて試料を作製し、それ以外の接続熱処理および酸素アニールの条件は第2章2.2節で示した条件と同一とした。

作製した接続試料は、ピンセットで剥がした後、金属用ハサミを用いて対向部と非対向部に切断して、対向部と非対向部のそれぞれについて XRD 測定を行って生成相を同定した。また、式(2-7)および式(2-8)により GdBCO の体積分率を算出した。GdBCO の体積分率の算出において、試料切断時の反り返りの影響を少なくするために、XRD 測定においては高角度側での測定を行い、測定範囲を $20 \sim 60^\circ$ (2θ) とした。その他の測定条件は2.3節で示したものと同一とした。

5.3. 実験結果

5.3.1. 温度を変化させた場合の GdBCO の分解挙動の調査

Figure 5-1 (a)、(b)、(c)にそれぞれ 993、1093、1193 K の各温度で作製した接続試料の対向部の外観写真を示す。993 K では試料は接続しておらず、対向部においても接続の痕跡は観察されなかった。対向部の表面は全体的に黒色を呈しており、光沢があった。1093 K では、試料は接続しており、対向部には接続した痕跡が明瞭に観察された。対向部の内、非接続部の表面は光沢のある黒色で、993 K の試料と同様であった。1193 K では、同じく試料は接続しており、対向部には光沢のないグレーの領域 (図中①) および黒い領域 (図中②)、弱い光沢を有した黒色の領域 (図中③) が観察された。これらの領域の色は、いずれも 993 K の試料表面とは異なっていた。

Figure 5-2 (a)、(b)、(c)に、993、1093、1193 K で作製した試料の対向部および非対向部における XRD 測定の結果をそれぞれ示す。同図には、比較のため GdBCO 線材の

XRD 測定の結果も併せて示す。なお、ピーク強度は 33.1° の CeO_2 200 のピーク強度で規格化している。993 K の試料では、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO 00l ピークが観測され、そのピーク強度は GdBCO 線材の測定結果と同程度であった。また、第二相のピークは観測されなかった。1093 K の試料においても同様に、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO 00l ピークが GdBCO 線材と同程度のピーク強度で観測され、第二相のピークは観測されなかった。1193 K の試料では、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO に起因するピークは全く観測されず、 Gd_2O_3 、 BaCu_2O_2 、 $\text{GdBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ などに起因すると考えられる第二相のピークが多数観測された。このことから、1193 K では前駆体膜だけでなく下地の GdBCO までもが分解したことが示された。

Figure 5-2 の各試料の XRD 測定結果より、式(2-7)および式(2-8)を用いて GdBCO の体積分率を見積もった。Figure 5-3 に対向部および非対向部における温度と GdBCO の体積分率の関係を示す。993、1093、1193 K での対向部における GdBCO の体積分率はそれぞれ 100、100、0%であり、非対向部における GdBCO の体積分率もそれぞれ 100、100、0%であった。これらの結果から、対向部と非対向部のいずれにおいても 1093 K 以下では GdBCO が安定して存在するのに対し、1093~1193 K では GdBCO が分解することが示された。

5.3.2. PO_2 を変化させた場合の GdBCO の分解挙動の調査

Figure 5-4 (a)、(b)、(c)に、50、500、5000 Pa の各 PO_2 で作製した接続試料の対向部の外観写真をそれぞれ示す。50 Pa では、試料は全体的に緑色を呈しており、図の右半分に光沢が観察された。また、GdBCO が安定して存在した 993 K および 1093 K の試料の表面に観察された光沢のある黒色の領域 (Figure 5-1 (a)および(b)) は、50 Pa の試料表面には観察されなかった。500 Pa にて作製した試料においても対向部は全体的に緑色を呈しており、図の左半分に光沢が観察され、50 Pa の試料と同様であった。5000 Pa での試料には、接続した痕跡が明瞭に観察され、全体的に光沢があり、非接続部の表面は黒色を呈していた。

Figure 5-5 (a)、(b)、(c)にそれぞれ 50、500、5000 Pa の PO_2 で作製した試料の対向部および非対向部における XRD 測定の結果を示す。比較のため、GdBCO 線材の XRD 測定の結果も併せて示す。なお、ピーク強度は 33.1° の CeO_2 200 のピーク強度で規格化している。50 Pa の PO_2 で作製した試料では、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO 00l ピークおよび Gd_2O_3 、 BaCu_2O_2 、 $\text{GdBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ などに起因

すると考えられる第二相のピークが観測された。また、これら第二相のピークの数、対向部の方が非対向部に比べて多かった。500 Pa にて作製した試料についても、同様に GdBCO 00l ピークおよび Gd_2O_3 、 BaCu_2O_2 、 $\text{GdBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ などに起因すると考えられる第二相のピークが観測され、第二相のピーク数は対向部の方が多かった。5000 Pa の試料では、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO 00l ピークが GdBCO 線材と同程度のピーク強度で観測され、第二相のピークは観測されなかった。

Figure 5-5 の各試料の XRD 測定結果より、GdBCO の体積分率を見積もった。Figure 5-6 に対向部および非対向部における PO_2 と GdBCO の体積分率の関係を示す。50、500、5000 Pa での対向部における GdBCO の体積分率は、それぞれ 65、57、100%であり、非対向部における GdBCO の体積分率は、それぞれ 98、97、100%であった。このことから、 PO_2 が 5000 Pa の場合は、対向部と非対向部のいずれにおいても GdBCO が安定に存在するのに対し、 PO_2 を 500 Pa 以下にすると対向部においてのみ第二相の生成が顕著になることが示された。また、GdBCO の体積分率は非対向部よりも対向部の方が小さいことが分かった。

5.4. 考察

温度条件を振ったうち、最も低温の 993 K で作製した試料は接続せず、対向部表面は光沢のある黒色であったのに対し、最も高温の 1193 K で作製した接続試料では、対向部全体において光沢が見られず、993 K の試料表面とは異なっていた。また、1193 K の試料において、前駆体膜および下地の GdBCO が分解したことが推察された。GdBCO の温度および PO_2 に対する平衡状態図に関する先行研究において、高温・低 PO_2 では液相および Gd_2O_3 や $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ などの第二相が安定して存在することが報告されており[74]、本研究でも同様の第二相が確認されたことから、高温・ PO_2 では液相を介したことが考えられる。これらのことから、1193 K では前駆体膜および下地の GdBCO が熔融し、その液相が対向部全体に広がった後に第二相へと結晶化しながら接続したことが考えられる。1093 K の試料では、対向部の一部で接続した痕跡が観察され、それ以外の領域は 993 K の試料表面と同様であった。また、この温度では GdBCO が安定して存在することも示された。これらのことから、1093 K においては接続熱処理時に液相を介さず接続したことが考えられる。また、993 K で接続せず、1093、1193 K で接続したことから、接続のためには接続界面における固相反応を促進させるための熱エネルギーを与える必要があることが示された。

先行研究において、YBCO を Ar 雰囲気中で熱処理すると、YBCO が分解して緑色を呈する Y_2BaCuO_5 が生成することが報告されている[93]。50、500 Pa の PO_2 で作製した試料の対向部は全体的に緑色を呈しており、XRD 測定の結果においても $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の生成が示されたことから、これらの PO_2 においては GdBCO が分解しながら接続したことが考えられる。一方、5000 Pa の試料では、対向部の一部で接続した痕跡が観察され、それ以外の領域は接続しなかった試料 (993 K) の表面と同様であった。また、この PO_2 においては GdBCO が安定して存在することが示された。これらのことから、 PO_2 が 5000 Pa の場合は接続熱処理時に液相を介さず接続したことが考えられる。

Figure 5-7 (a)および(b)に、対向部および非対向部における温度と PO_2 に対する GdBCO の体積分率の変化を平衡状態図にまとめたものをそれぞれ示す。GdBCO の体積分率が 95%以上のものを○、50~70%を△、0%を×で表した。Figure 5-7 (a)および(b)における PO_2 が 5000 Pa の時の結果から、対向部と非対向部のいずれにおいても 1093 K 以下では GdBCO の体積分率が 95%以上であるのに対し、1193 K 以上では GdBCO の体積分率が 0%であった。一方、Figure 5-7 (a)および(b)における温度が 1093 K の時の結果から、 PO_2 に対する GdBCO の分解挙動は対向部と非対向部で異なることが明らかとなった。非対向部では PO_2 を 5000 Pa から 50 Pa まで下げても GdBCO の体積分率が 95%以上を保っていたのに対し、対向部では PO_2 を 500 Pa 以下に下げると GdBCO の体積分率が 70%以下に減少した。図中の色の境界は、対向部と非対向部のそれぞれについて液相を介した可能性がある条件と液相を介さなかったと考えられる条件の境界を表す。(a)および(b)のいずれの図においても、色の付いている低温、高 PO_2 側において GdBCO が安定に存在し、色の境界よりも高温、低 PO_2 側において液相が安定に存在すると考えられる。また、Figure 5-7 (a)に示した対向部における平衡状態図は、圧力を 8.1 MPa 印加した場合の GdBCO の平衡状態図としてもみなすことができ、圧力印加に伴う安定相の変化についての知見も得られた。

温度に対する GdBCO の分解挙動が対向部と非対向部で同様であったことから、接続熱処理時の温度の分布はおおよそ均一になっていると考えられる。一方、対向部においてのみ PO_2 が 500 Pa 以下で GdBCO が分解したことから、対向部が感じる PO_2 は非対向部に比べて低くなっていることが考えられる。これは、前駆体膜を対向させて一軸加圧していることで酸素の流路が閉ざされていることが原因であると考えられる。対向部の中でも接続部では特に酸素の流路が閉ざされているため、接続部の中心部ほど PO_2 が低くなっていることが考えられる。このことは、第 4 章にて P_L が 65 MPa の試料の接続部の中心部において液相を介した可能性が示された原因として、接

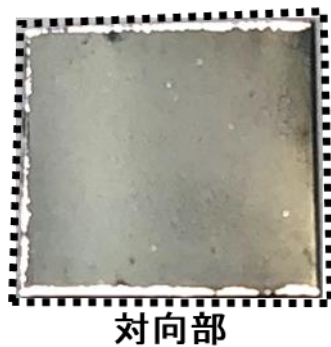
続面積の増加に伴い接続部中心部における PO_2 の低下が顕著になったからであることを示していると考察される。

5.5. 結言

本章では、圧力印加時の温度および PO_2 の変化に伴う GdBCO の分解挙動を調査して、接続条件と液相の発生との相関について考察した。その結果、温度および PO_2 によって接続熱処理時に液相を介する条件と介さない条件に分かれることが明らかとなった。対向部と非対向部における GdBCO の分解挙動を比較することで、接続熱処理時における接続試料内の温度は均一であるのに対し、 PO_2 は非対向部よりも対向部の方が低いことが判明した。この結果を受けて、第 4 章において P_L が 65 MPa の試料の接続部の中心部において液相を介した可能性が示された原因は、接続熱処理時に接続部の中心部における PO_2 が低いことであると考えられる。

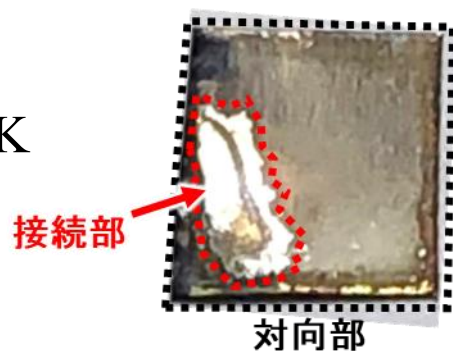
第 5 章の図

(a) 993 K



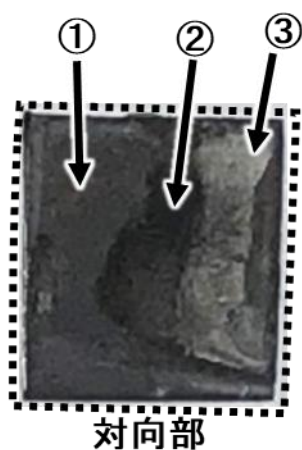
対向部

(b) 1093 K



対向部

(c) 1193 K

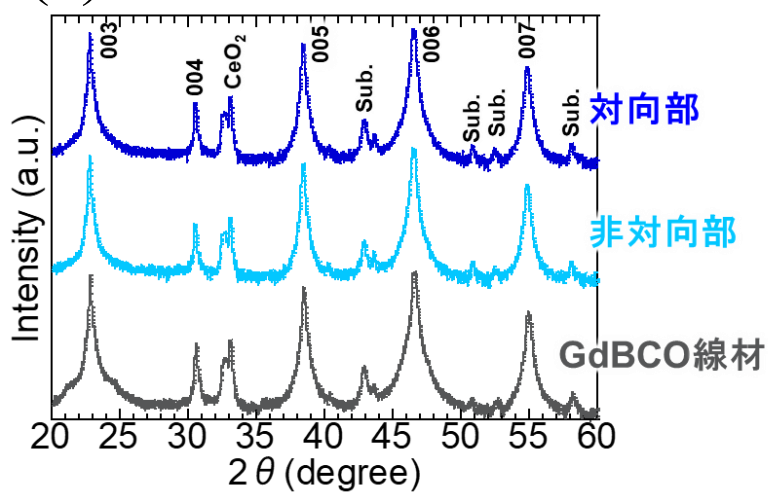


対向部

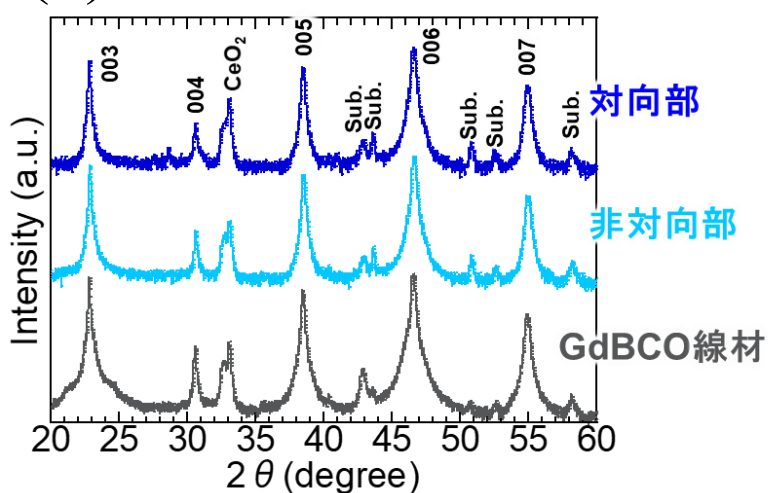


Figure 5-1. (a) 993 K、(b)1093 K、(c)1193 K で作製した接続試料の対向部の外観写真.

(a) 993 K



(b) 1093 K



(c) 1193 K

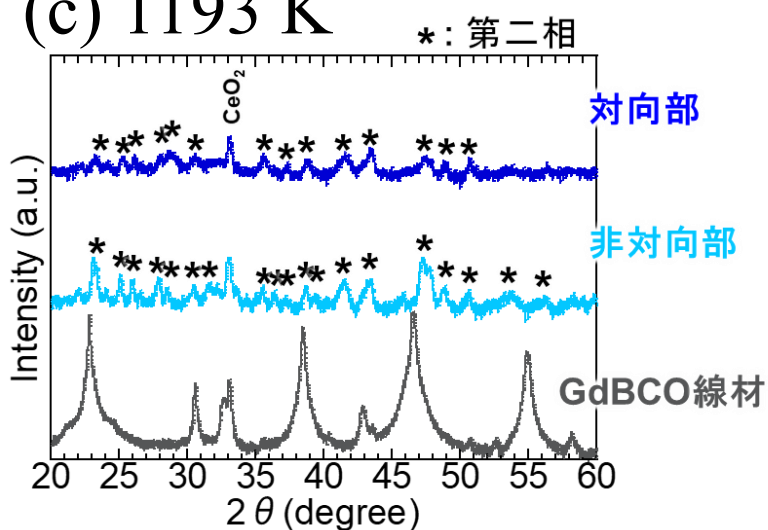


Figure 5-2. (a)993 K、(b)1093 K、(c)1193 K で作製した接続試料の対向部および非対向部における XRD 測定の結果。

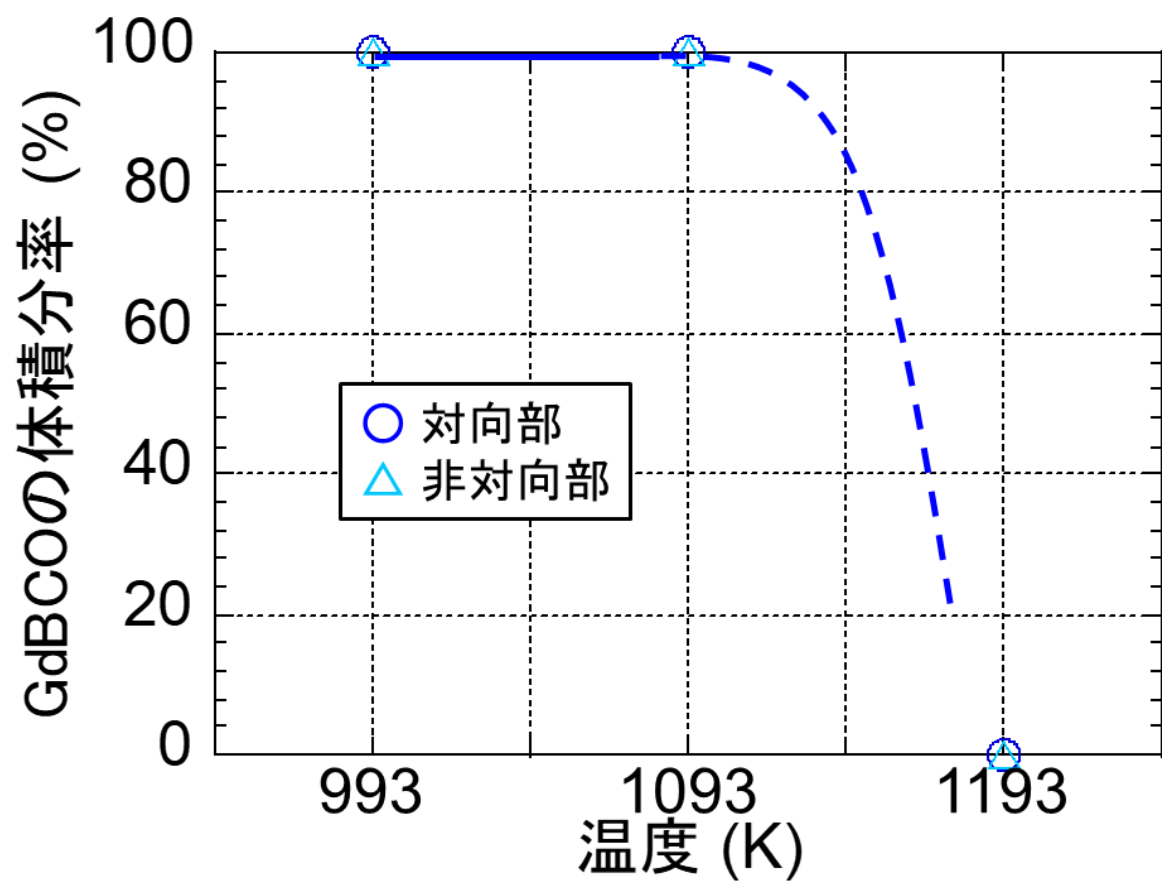


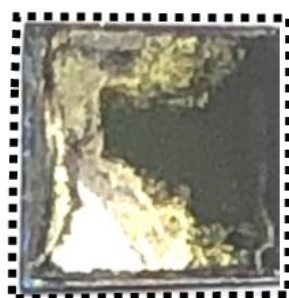
Figure 5-3. 対向部および非対向部における温度と GdBCO の体積分率の関係.

(a) 50 Pa



対向部

(b) 500 Pa



対向部

(c) 5000 Pa



接続部

対向部



Figure 5-4. (a) 50 Pa、(b)500 Pa、(c)5000 Pa の PO_2 で作製した接続試料の対向部における外観写真.

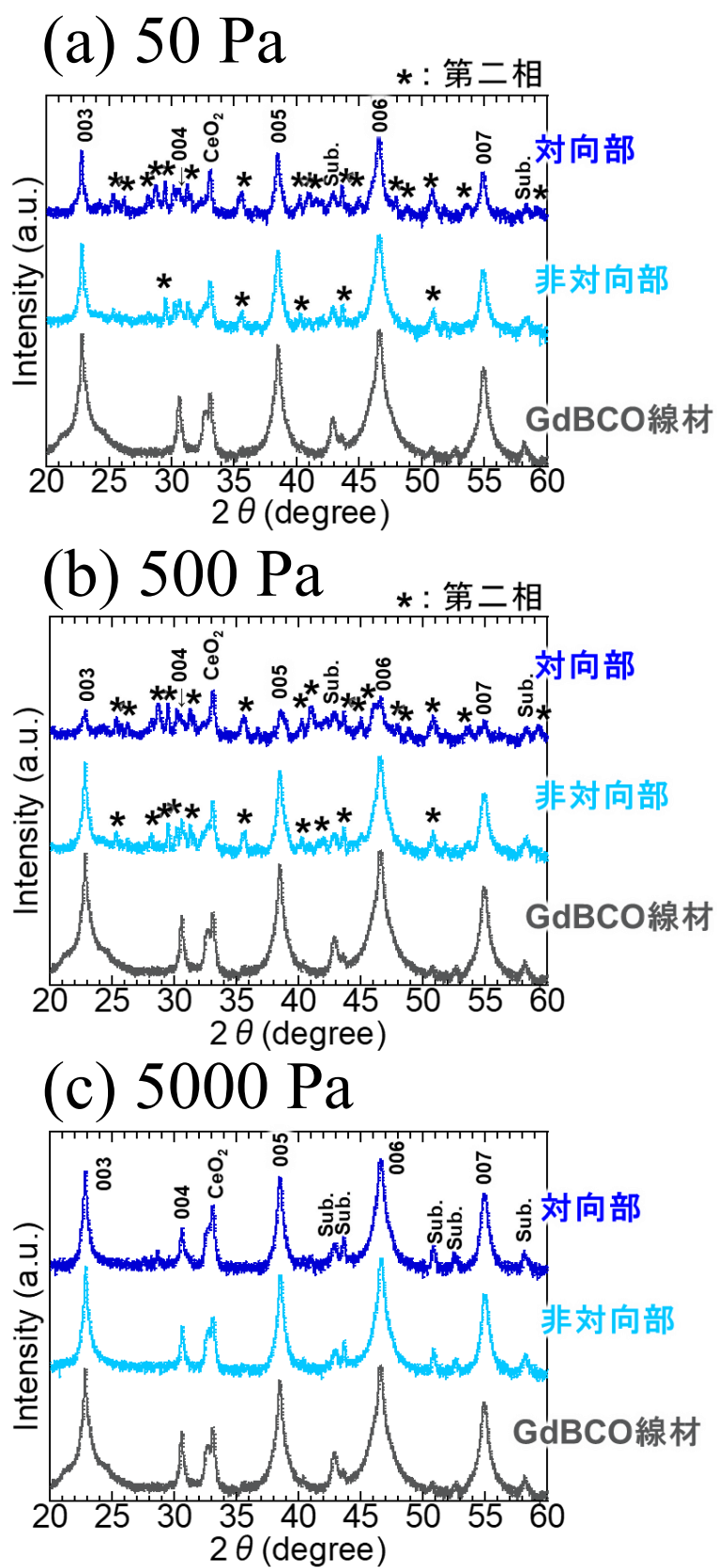


Figure 5-5. (a)50 Pa、(b)500 Pa、(c)5000 Pa の PO_2 で作製した接続試料の対向部および非対向部における XRD 測定の結果。

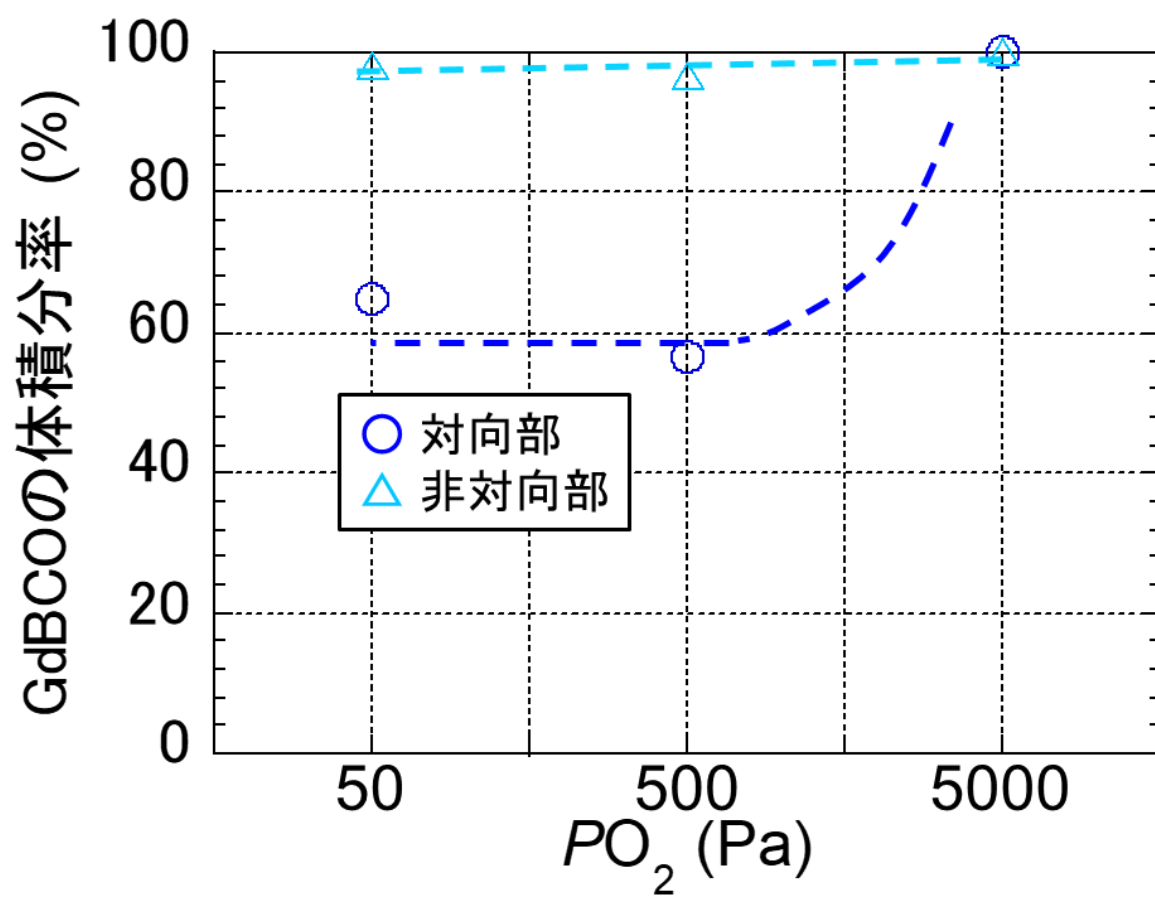
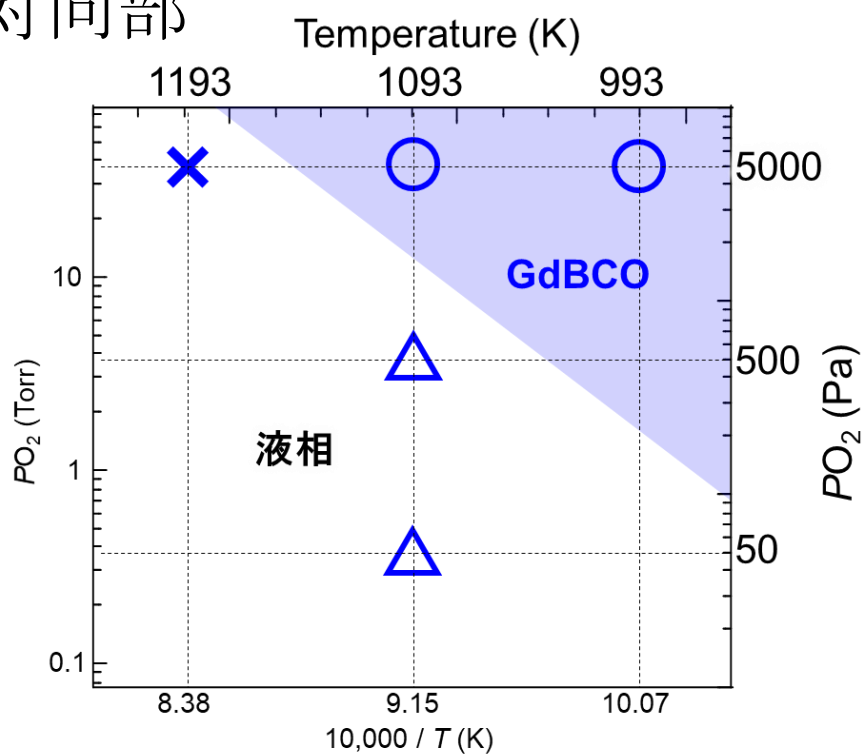


Figure 5-6. 対向部および非対向部における PO_2 と GdBCO の体積分率の関係.

(a) 対向部



(b) 非対向部

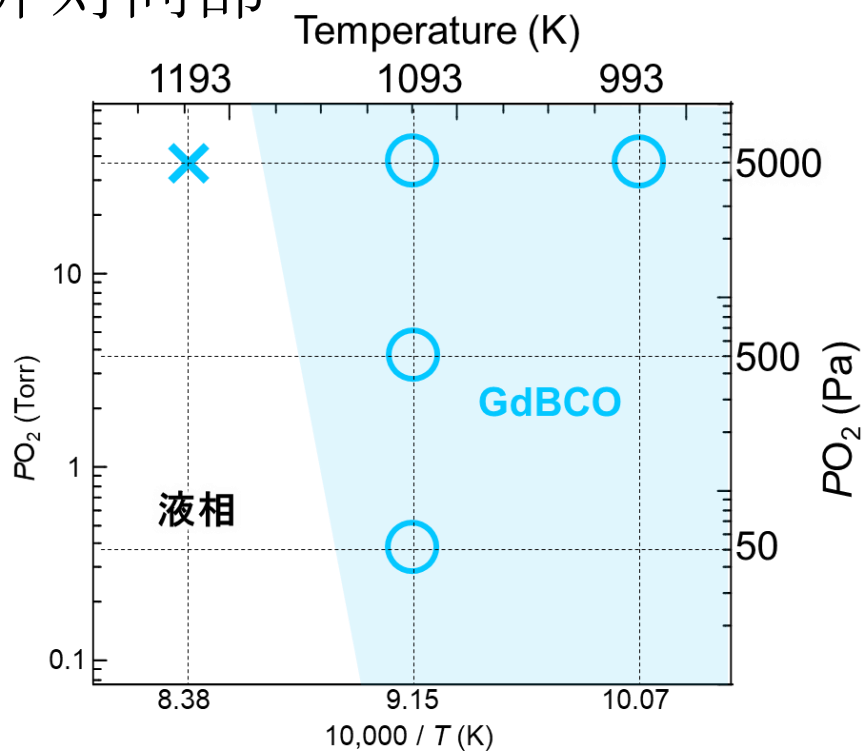


Figure 5-7. (a)対向部および(b)非対向部における温度と PO_2 に対する GdBCO の体積分率の変化を平衡状態図にまとめたもの.

第6章 総括

各章の概要

第1章「序論」では、本研究の研究背景から研究目的までを述べた。近年、REBCO 線材の実用化に向けた接続に関する研究が盛んに行われている。本研究では、既存の REBCO 層同士の超伝導接続手法において接続界面に観察された空隙および第二相の発生を抑制し得る新たな接続手法を提案し、接続条件と組織や性能との相関を系統的に調査して接続メカニズムを明らかにすることを目的とした。

第2章「実験方法」では、新たな接続手法を提案した後、試料の作製方法と評価方法について述べた。GdBCO 線材の GdBCO 層の表面に前駆体膜を追加堆積させた試料を用意し、それらを対向させ、一軸加圧しながら前駆体膜の結晶加熱処理を施すことで接続を試みた。前駆体から GdBCO への相変態と接続とを同時に行う本手法では、結晶化熱処理条件の制御による生成相の制御が可能となることから、接続界面における第二相の生成の抑制が可能になると期待した。また、本手法によって非晶質から GdBCO 相への相変態時の体積収縮を利用することで、接続界面における空隙の発生を抑えることもできると考えられる。

第3章「前駆体膜を利用した接続手法の有用性の検討」では、接続前の前駆体膜の組織観察、接続試料の電流特性の評価および組織観察を行い、第2章で提案した新接続手法の有用性を検討した。

非晶質の前駆体膜を対向して熱処理することで接続体が再現性良く得られた。また、GdBCO 多結晶膜を介した超伝導接続の先行研究[70]に比べ、本研究では非晶質の結晶化時の体積収縮を利用して接続界面における空隙を抑制できる可能性が示された。結晶化時の熱処理条件を制御することで第二相の生成も抑制できる可能性が示された。得られた接続体の T_c は 90.8 K と高かった。これらの結果より、本研究で提案する新接続手法の有用性が示された。

しかし、 R_j は $3.5 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ と Ag 安定化層を介した接続における報告値 ($3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ [63]) と同程度であり、77.3 K における J_c は 23.6 A/cm^2 と低かった。これらの原因としては、接続部の GdBCO 結晶中における酸素ドーパ量が低いこと、接続界面において結晶方位ズレに起因する歪みが存在することが挙げられた。

第4章「接続時の印加圧力を変化させた場合の影響調査」では、接続部に印加された圧力の平均値 (Locally applied pressure: P_L) が接続試料の電流特性、機械的特性、組織に及ぼす影響を調査した。

P_L が 2.5 MPa の試料で R_j が大きく ($468 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$)、30、45、65 MPa の試料においても R_j は Ag 安定化層を介した接続における報告値 ($3.7 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ [63]) と同程度であった ($8 \sim 20 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$)。引張試験の結果から、 P_L が 2.5 MPa の試料では界面の密着性が低いことが示された。これらのことから、 R_j の低下には界面における密着性を向上させることが重要であることが示された。

また、 P_L の増加に伴い接続面積および機械的特性が向上することが明らかとなった。その一方で、 T_c および J_c が低下することがわかった。XRD による y の測定結果から、 P_L の増加に伴う接続面積の増加が接続部内部への酸素拡散を困難にし、接続部内部で y が低下することで T_c および J_c が低下するものと考察した。

接続部の断面 TEM 観察の結果から、 P_L が 65 MPa の試料の接続部の中心部において液相を介したことが推察された。接続熱処理時に液相を介してしまうと他の接続手法と同様に組織の制御が困難になり、本研究で提案する接続手法の有用性を失ってしまう。そのため、接続条件と液相の発生との因果関係についての調査が求められることを述べた。

第5章「接続時の温度および PO_2 の影響調査」では、圧力印加時の温度および PO_2 を変化させた場合の GdBCO の分解挙動を調査し、接続条件と液相の発生との因果関係について考察した。

PO_2 が 5000 Pa で一定の時、対向部と非対向部のいずれにおいても 993、1093 K では GdBCO が安定して存在したのに対し、1193 K では GdBCO が分解したことが示された。温度が 1093 K で一定の時、非対向部では 50、500、5000 Pa のいずれの PO_2 においても GdBCO が安定して存在したのに対し、対向部では 500 Pa 以下で GdBCO が分解したことが示された。得られた結果を温度と PO_2 に対する GdBCO の平衡状態図にまとめたところ、対向部においては酸素流路が閉ざされているため、対向部が感じる PO_2 は非対向部よりも低いことが示された。第4章において P_L が 65 MPa の試料で液相を介した組織が得られた原因は、接続面積の増加に伴い接続部の中心部における PO_2 の低下が顕著になったからであることが示された。

以上を踏まえ、本研究で提案した「前駆体膜の結晶化と接続とを同時に行う手法」の接続メカニズム、得られた実験結果から示される学術的意義、課題とその解決策を以下に示す。

接続メカニズム

本研究で得られた結果を元に考えられる接続メカニズムの模式図を Figure 6-1 に示す。なお、Figure 6-1 は Figure 3-13 における(d)の変形途中を表している。前駆体膜は *c* 軸配向 GdBCO、無配向 GdBCO、非晶質から構成され、前駆体膜表面は凹凸構造を有している。対向部を一軸加圧すると低密度な非晶質が押しつぶされ、接続界面における大きな空隙は小さくなり、小さな空隙は消失する。非晶質の結晶加熱処理を施すと、非晶質は下地の GdBCO との界面からエピタキシャル成長をしたり、無配向 GdBCO へと結晶化したりする。接続界面では非晶質および GdBCO の固相拡散により接続が進行するが、方位ズレによる歪みが界面に導入される。Figure 3-13 で示したように、非晶質の結晶化と接続界面における固相拡散により、接続界面における空隙はさらに消失する。また、2つの線材を対向させて一軸加圧していることで接続部ではガス流路が閉ざされ、接続部の中心部では酸素不足が生じる。

本研究の実験結果から示される学術的意義

- 非晶質の前駆体膜を対向して熱処理する本手法では接続体を再現性良く得られることが明らかになった点。
- 非晶質の結晶化と接続とを同時に行って熱処理時の非晶質の体積収縮を利用することで、接続界面における空隙を抑制できる可能性が示された点。
- 結晶化時の熱処理条件を制御することで、第二相の生成を抑制できる可能性を示せた点。
- 本手法を用いて得られた接続体の T_c が 90.8 K と高かった点。
- 作製条件を系統的に変化させて接続条件が組織に及ぼす影響を詳細に観察し、接続メカニズムを明らかにした点。

本研究の課題とその解決策

本研究で得られた接続体の R_j は $3.5 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であり、超低抵抗接続と同程度であった。また、 J_c は低かった。これらの原因として、主に①接続部内部への酸素拡散が困難であること、②接続界面に方位ズレに起因する歪みが導入されること、が考えられる。そこで、以下にそれぞれの課題に対して本研究で得られた結果を元に考えられる解決策を示す。

① 酸素拡散についての解決策

まず、「接続部の外側から中心部に向かって y が減少している」という考察の検証実験が求められる。検証方法としては、接続部内部における y のマッピングを取得す

ることが有効であると考えられる。その実験方法を二つ、以下に示す。一つ目は、標準試料として Au ナノ粒子の SAEDP を取得した後に、同条件で接続部の外側及び中心部における GdBCO の SAEDPs をそれぞれ取得することで、正確な GdBCO の c 軸長を測定する方法である。Figure 2-18 に示す c 軸長と y の関係から、接続部内部における y のマッピングを作成する。二つ目は、接続部の外側及び中心部における GdBCO の原子分解能像を取得して直接軸長の測定を行う方法である。これらの実験により「接続部の外側から中心部に向かって y が減少している」ことが明らかになったと仮定して、以下に接続部の中心部における酸素不足の課題について議論する。

I_c および機械的特性の向上のために、接続面積を大きくするように接続条件を調整すると、接続部内部が感じる PO_2 が低下し、液相を介してしまうだけでなく、 y も減少してしまう。つまり、接続面積と酸素拡散がトレードオフの関係になっている。

この問題の解決策としては、REBCO 線材に穴や溝を導入することで接続部内部への酸素流路を確保すること、酸化銀などの酸素発生源を接続前の試料内部に仕込んでおくこと、前駆体膜の膜厚を含めた接続熱処理条件の見直しを行うこと、などが挙げられる。

② 方位ズレに伴う歪みについての解決策

接続界面における GdBCO 結晶の方位ズレの原因として、接続前から既に前駆体膜中に傾斜した GdBCO が存在していること、金属用ハサミによる切断の影響で湾曲した表面同士を対向させていること、線材を接続用試料ホルダーに設置する際に上下の線材が ab 面内に数度ズレてしまうこと、などが考えられる。

これらの解決策としては、573 K より低い温度で非晶質の前駆体膜を作製すること、線材の切断方法を改善すること、接続用試料ホルダーへの線材の設置方法を改善すること、接続後に歪みを解消する熱処理を施すこと、などが挙げられる。

Figure 6-2 に、裁断機（クラウン社製の CR-PC3-BL）を用いて切断した線材を 12.7 MPa の P_j で接続し、それを剥がした後の対向部における光学顕微鏡像を示す。切断方法および P_j 以外の作製条件は第 4 章における $P_j = 18.4$ MPa の試料と同一とした。接続面積率は 77.9% であり、Figure 4-1 に示した $P_j = 18.4$ MPa の試料における接続面積率（15.3%）の約 5 倍であった。切断方法を金属用ハサミから裁断機に変更することで、 P_j を 18.4 MPa から 12.7 MPa に小さくした場合でも大きな接続面積率が得られたことから、切断方法の改善により線材の湾曲が改善できる可能性が示された。

本研究で得られた知見は他の接続手法の研究に対しても有益な情報であり、接続に関する研究分野の発展に貢献し得ると考えられる。将来、実用的な接続技術が確立すれば、REBCO 線材の実用化が進展し、医療・分析機器の高性能化および小型化や、新たなエネルギー貯蔵・運搬・送電技術の実現が期待される。

第 6 章の図

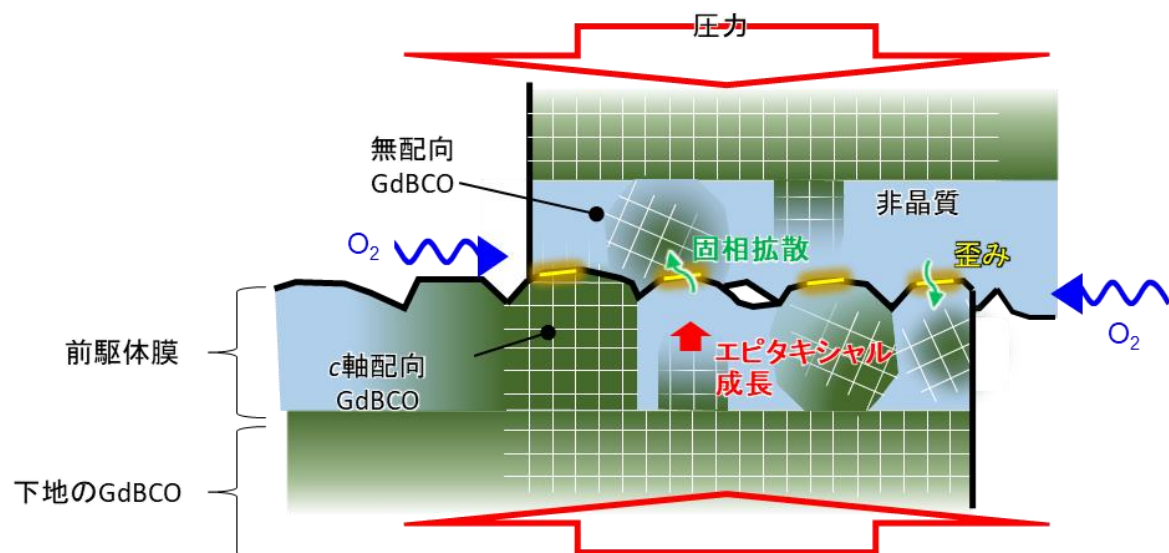


Figure 6-1. 本研究で得られた結果を元に考えられる接続メカニズムの模式図.



対向部



Figure 6-2. 裁断機を用いて切断した線材を 12.7 MPa の P_j で接続した試料における対向部の光学顕微鏡像.

参考文献

- [1] Kamerlingh Onnes, H. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*. **120b**, 1274 (1911).
- [2] Matthias, B. T., Geballe, T. H., Geller, S., and Corenzwit, E. *Phys. Rev.* **95**, 1435 (1954).
- [3] Gavaler, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973).
- [4] Bednorz, J. G., and Müller, K. A. *Z. Für Phys. B Condens. Matter*. **64**, 189 (1986).
- [5] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., and Chu, C. W. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [6] Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., and Asano, T. A. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- [7] Sheng, Z. Z., and Hermann, A. M. *Nature*. **332**, 138 (1988).
- [8] Tanigaki, K., Ebbesen, T. W., Saito, S., Mizuki, J., Tsai, J. S., Kubo, Y., and Kuroshima, S. *Nature*. **352**, 222 (1991).
- [9] 渡辺和雄、能登宏七、武藤芳雄. *低温工学*. **26**, 120 (1991).
- [10] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., and Ott, H. R. *Nature*. **363**, 56 (1993).
- [11] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., and Akimitsu, J. *Nature*. **410**, 63 (2001).
- [12] Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., Kawamura, R., Yanagi, H., Kamiya, T., and Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [13] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., and Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [14] Drozdov, A. P., Erements, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., and Shylin, S. I. *Nature*. **525**, 73 (2015).
- [15] Somayazulu, M., Ahart, M., Mishra, A. K., Geballe, Z. M., Baldini, M., Meng, Y., Struzhkin, V. V., and Hemley, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
- [16] 橘高俊一郎 personal page:
<http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/kittaka/contents/others/tc-history.html>
- [17] 田中靖三. “酸化物超電導体とその応用”, *産業図書* (1993).
- [18] 村上雅人、北田正弘、堂山昌男、小川恵一. “高温超伝導の材料科学 応用への礎として”, *内田老鶴圃* (1999).
- [19] 下山淳一. “トコトンやさしい超伝導の本”, *日刊工業新聞社* (2003).
- [20] 北澤宏一. *応用物理*. **80**, 371 (2011).

- [21]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. **5**, 137 (2009).
- [22]小方正文、水野克俊. *RTRI Rep.* **25**, 53 (2011).
- [23]住友電気工業株式会社ホームページ:
<https://www.sei.co.jp/super/hts/>
- [24]Jorgensen, J. D., Beno, M. A., Hinks, D. G., Soderholm, L., Volin, K. J., Hitterman, R. L., Grace, J. D., Schuller, I. K., Segre, C. U., Zhang, K., and Kleefisch, M. S. *Phys. Rev. B.* **36**, 3608 (1987).
- [25]Dimos, D., Chaudhari, P., Mannhart, J., and LeGoues, F. K. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988).
- [26]Dimos, D., Chaudhari, P., and Mannhart, J. *Phys. Rev. B.* **41**, 4038 (1990).
- [27]Held, R., Schneider, C. W., Mannhart, J., Allard, L. F., More, K. L., and Goyal, A. *Phys. Rev. B.* **79**, 014515 (2009).
- [28]Jorgensen, J. D., Veal, B. W., Paulikas, A. P., Nowicki, L. J., Crabtree, G. W., Claus, H. and Kwok, W. K. *Phys. Rev. B.* **41**, 1863 (1990).
- [29]渡部智則、長屋重夫、平野直樹、淡路智、小黒英俊、石山敦士、王旭東. *低温工学* **48**, 213 (2013).
- [30]Shiohara, Y., Nakaoka, K., Izumi, T., and Kato, T. *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* **80**, 406 (2016).
- [31]Iijima, Y., Tanabe, N., Ikeno, Y., and Kohno, O. *Phys. C Supercond.* **185**, 1959 (1991).
- [32]Iijima, Y., Tanabe, N., Kohno, O., and Ikeno, Y. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 769 (1992).
- [33]飯島康裕. *応用物理*. **75**, 26 (2006).
- [34]Taneda, T., Yoshizumi, M., Takahashi, T., Kuriki, R., Shinozaki, T., Izumi, T., Shiohara, Y., Iijima, Y., Saitoh, T., Yoshida, R., Kato, T., Hirayama, T., and Kiss, T. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 6601005 (2013).
- [35]Hasegawa, K., Fujino, K., Mukai, H., Konishi, M., Hayashi, K., Sato, K., Honjo, S., Sato, Y., Ishii, H., and Iwata, Y. *Appl. Supercond.* **4**, 487 (1996).
- [36]Goyal, A., Norton, D. P., Budai, J. D., Paranthaman, M., Specht, E. D., Kroeger, D. M., Christen, D. K., He, Q., Saffian, B., List, F. A., Lee, D. F., Martin, P. M., Klabunde, C. E., Hartfield, E., and Sikka, V. K. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1795 (1996).
- [37]Goyal, A., Paranthaman, M. P., and Schoop, U. *MRS Bull.* **29**, 552 (2004).
- [38]Ko, K. P., Ha, H. S., Kim, H. K., Yu, K. K., Ko, R. K., Moon, S. H., Oh, S. S., Park, C., and Yoo, S. I. *Phys. C Supercond. Its Appl.* **463**, 564 (2007).

- [39]平林泉. 超伝導分科会スクールテキスト 高温超伝導体 (下) 材料と応用. **9**, 159 (2005).
- [40]Chrissey, D. B., and Hubler, G. K. “Pulsed laser deposition of thin films”, *J. Wiley* (1994).
- [41]岡田龍雄、杉岡幸次. プラズマ・核融合学会誌. **79**, 1278 (2003).
- [42]内藤方夫. 超伝導分科会スクールテキスト 高温超伝導体 (上) 物質と物理 (第二版) . **7**, 101 (2014).
- [43]Yamane, H., Masumoto, H., Hirai, T., Iwasaki, H., Watanabe, K., Kobayashi, N., Muto, Y., and Kurosawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1548 (1988).
- [44]Zhao, J., Chern, C. S., Li, Y. Q., Norris, P., Gallois, B., Kear, B., Wu, X. D., and Muenchausen, R. E. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2839 (1991).
- [45]Sugimoto, T., Nakagawa, M., Shiohara, Y., and Tanaka, S. *Phys. C Supercond.* **192**, 108 (1992).
- [46]Leskelä, M., Mölsä, H., and Niinistö, L. *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 627 (1993).
- [47]Terashima, T., Iijima, K., Yamamoto, K., Bando, Y., and Mazaki, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L91 (1988).
- [48]Naito, M., Yamamoto, H., and Sato, H. *Phys. C Supercond.* **305**, 233 (1998).
- [49]下山淳一、木村昭夫、柳澤吉紀、永石竜起、高橋弘紀、一木洋太、高野義彦、北口仁、木村茂行. 超伝導科学技術研究会第 94 回ワークショップ、2018 年 3 月 2 日、全日通霞が関ビルディング.
- [50]和田仁、池平博夫. *低温工学*. **42**, 180 (2007).
- [51]Shiohara, Y. 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, April 27 – May 2, 2014, Kervansaray Lara-Convention Center and SPA, Turkey.
- [52]Wojtyniak, B., Kunert, J., Feenstra, R., Mosiadz, M., Brunkahl, O., Rikel, M., Bennewitz, J., Falter, M., Thiems, O., Koliotassis, L., Betche, T., and Bäcker, M. 13th European Conference on Applied Superconductivity, September 17–21, 2017, The International Conference Centre of Geneva, Geneva, 2MO4-06.
- [53]Fujita, S., Muto, S., Hirata, W., Adachi, Y., Yoshida, T., Igarashi, M., Kakimoto, K., Iijima, Y., Naoe, K., Kiss, T., Okada, T., and Awaji, S. 13th European Conference on Applied Superconductivity, September 17–21, 2017, The International Conference Centre of Geneva, Geneva, 2MO4-03.
- [54]Hazelton, D. Nakasaki, R., Yamano, S., Kasahara, M., Sundaram, A., and Zhang, Y. 13th European Conference on Applied Superconductivity, September 17–21, 2017, the International Conference Centre of Geneva, Geneva, 2MO4-02.

- [55]Lee, J. H., Lee, H., Lee, Y., and Moon, S. H. 13th European Conference on Applied Superconductivity, September 17–21, 2017, the International Conference Centre of Geneva, Geneva, 2MO4-05.
- [56]Li, Y., Liu, L., Hong, Z., and Wu, X. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **28**, 1 (2018).
- [57]Huh, J., Chase, J., DeLeon, D., and Pfeiffer, K. 13th European Conference on Applied Superconductivity, September 17–21, 2017, the International Conference Centre of Geneva, Geneva, 2MO4-11.
- [58]Higashikawa, K., Shiohara, K., Komaki, Y., Okumura, K., Imamura, K., Inoue, M., Kiss, T., Iijima, Y., Saitoh, T., Machi, T., Yoshizumi, M., Izumi, T., and Okamoto, H. *Phys. Procedia.* **27**, 228 (2012).
- [59]Gannon, J. J., Malozemoff, A. P., Diehl, R. C., Antaya, P., and Mori, A. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 8002005 (2013).
- [60]Chang, K. S., Kim, H., Park, D. K., Ko, T. K., Ahn, M. C., Ha, D. H., Song, J. B., Lee, S. J., Kim, H. M., and Lee, H. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18**, 1220 (2008).
- [61]Tediosi, R., Alessandrini, M., Beneduce, C., Schneider, S., and Eckert, D. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22**, 6600804 (2012).
- [62]Kato, J. Y., Sakai, N., Tajima, S., Miyata, S., Konishi, M., Yamada, Y., Chikumoto, N., Nakao, K., Izumi, T., and Shiohara, Y. *Phys. C Supercond. Its Appl.* **445**, 686 (2006).
- [63]Kato, J., Sakai, N., Miyata, S., Konishi, M., Yamada, Y., Chikumoto, N., Nakao, K., Izumi, T., and Shiohara, Y. *Phys. C Supercond. Its Appl.* **463**, 747 (2007).
- [64]Kato, J., Sakai, N., Miyata, S., Ibi, A., Sutoh, Y., Yamada, Y., Chikumoto, N., Nakao, K., Izumi, T., and Shiohara, Y. *Phys. C Supercond.* **468**, 1571 (2008).
- [65]Mori, N., Yoshida, J., Maebatake, T., Teranishi, R., Mukaida, M., Yamada, K., Miura, M., Yoshizumi, M., and Izumi, T. *J. Phys. Conf. Ser.* **234**, 022023 (2010).
- [66]Maebatake, T., Mori, N., Teranishi, R., Mukaida, M., Yamada, K., Miura, M., Yoshizumi, M., and Izumi, T. *Phys. C Supercond. Its Appl.* **470**, 1358 (2010).
- [67]Park, Y. J., Lee, M. W., Oh, Y. K., and Lee, H. G. *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 085008 (2014).
- [68]Jin, X., Yanagisawa, Y., Maeda, H., and Takano, Y. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 075010 (2015).
- [69]Hiramatsu, K., Teranishi, R., Yamada, K., Sato, Y., and Kaneko, K. *Phys. Procedia.* **81**, 109 (2016).

- [70] Ohki, K., Nagaishi, T., Kato, T., Yokoe, D., Hirayama, T., Ikuhara, Y., Ueno, T., Yamagishi, K., Takao, T., Piao, R., Maeda, H., and Yanagisawa, Y. *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 115017 (2017).
- [71] Jin, X., Yanagisawa, Y., and Maeda, H. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **28**, 1 (2018).
- [72] 古河電気工業株式会社ホームページ:
https://www.furukawa.co.jp/release/2016/kenkai_160427.html
- [73] Eatough, M. O., Ginley, D. S., Morosin, B., and Venturini, E. L. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 367 (1987).
- [74] Lee, J. W., Choi, S. M., Song, J. H., Lee, J. H., Moon, S. H., and Yoo, S. I. *J. Alloys Compd.* **602**, 78 (2014).
- [75] Brittles, G. D., Mousavi, T., Grovenor, C. R. M., Aksoy, C., and Speller, S. C. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 093001 (2015).
- [76] 幾原雄一. “セラミックス材料の物理 結晶と界面”, 日刊工業新聞社 (1999).
- [77] Hiramatsu, K., Teranishi, R., Sato, Y., Kaneko, K. 29th International Superconductivity Symposium, December 13-15, Tokyo International Forum, Tokyo, WBP3-6 (2016).
- [78] 早稻田嘉夫、松原英一郎. “材料学シリーズ X線構造解析 原子の配列を決める”, 内田老鶴圃 (1998).
- [79] 堀内繁雄、弘津禎彦、朝倉健太郎. “電子顕微鏡 Q&A 先端材料解析のための手引き”, アグネ症風社 (1996).
- [80] 田中道義、寺内正己、津田健治. “やさしい電子回折と初等結晶学 電子回折図形の指数付け”, 共立出版株式会社 (1997).
- [81] 岸尾光二. *応用物理*. **59**, 645 (1990).
- [82] Takeshita, N., Yamamoto, A., Iyo, A., and Eisaki, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 023711 (2013).
- [83] 植田浩史、石山敦士. *低温工学*. **48**, 472 (2013).
- [84] 坂公恭. “結晶転位論 鉄から窒化ガリウムまで”, 丸善出版 (2015).
- [85] Nelson, J. B., and Riley, D. P. *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).
- [86] 坂公恭. “結晶電子顕微鏡学 材料研究者のための”, 内田老鶴圃 (2009).
- [87] Jia, Y., Hua, J., Crabtree, G. W., Kwok, W. K., Welp, U., Malozemoff, A. P., Rupich, M., and Fleshler, S. *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 115017 (2010).
- [88] 高橋康夫、青野真也、上谷力、井上勝敬、西口公之. “接合中の空隙間隔分布推定手法と密着過程予測モデルの試作”, *溶接学会論文集*, **14**, 666 (1996).

- [89]Petrykin, V., Goodilin, E., Hester, J., Trofimenko, E., Kakihana, M., Oleynikov, N., Tretyakov, Y. *Phys. C Supercond.* **340**, 16 (2000).
- [90]Petrykin, V., Goodilin, E., Hester, J., Trofimenko, E., Kakihana, M., Oleynikov, N., Tretyakov, Y. *Phys. C Supercond.* **357**, 388 (2001).
- [91]Kishio, K., Suzuki, K., Hasegawa, T., Yamamoto, T., Kitazawa, K., and Fueki, K. *J. Solid State Chem.* **82**, 192 (1989).
- [92]Lindemer, T. B., Chakoumakos, B. C., Specht, E. D., Williams, R. K., and Chen, Y. J. *Phys. C Supercond.* **231**, 80 (1994).
- [93]竹内信行、若松盈、星山泰宏、石田信伍. *日本セラミックス境界学術論文誌*. 97, 1034 (1989).

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究室の金子賢治教授には研究に関するご助言を多数いただきました。英文の添削や就職活動のサポートもしていただきました。誠にありがとうございました。研究室の寺西亮准教授には、研究に関してより専門的なご助言を多数いただきました。研究計画の立案やデータの解釈について相談に乗っていただき、発表資料や論文の添削もしていただきました。時には精神的な援助もしていただきました。心より感謝申し上げます。研究室の佐藤幸生准教授には、TEM に関する知識や像の解釈についてご教示いただき、論文の添削もしていただきました。誠にありがとうございました。

九州大学電気システム工学部門の木須隆暢教授および九州大学材料工学部門の宗藤伸治准教授には、ご多忙の中、本論文の内容に関してご指導いただきました。誠にありがとうございました。

SuperOx Japan 合同会社の CEO である LEE Sergey 博士、研究開発本部長である PETRYKIN Valery 博士、中村美幸様には、本研究で使用した GdBCO 線材および前駆体膜の提供をしていただきました。学会会場では、研究内容についてご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

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淡路智教授および岡田達典助教には、超伝導特性の測定装置を使用させていただきました。また、論文へのご助言も多数いただきました。誠にありがとうございました。

国立研究開発法人・物質材料研究機構の松本明善博士には、超伝導特性の測定装置を使用させていただいただけでなく、出張の手配においても大変お世話になりました。出張先では、研究に関するご指導もしていただきました。誠にありがとうございました。

九州大学木須研究室の技術職員である今村和孝様には、超伝導特性の測定に用いる治具の設計および製作をしていただきました。誠にありがとうございました。

九州大学材料工学部門の田中將己教授には、引張試験機を使用させていただきました。誠にありがとうございました。田中研究室の今山輝君には、引張試験の援助をしていただきました。誠にありがとうございました。

研究室の眞鍋雅子事務補佐員には、研究室生活における事務手続き全般をしていただきました。時には精神的な援助もしていただきました。誠にありがとうございました。研究室の同級生である前田拓也君には、FIB による TEM 試料の作製、TEM 像の取得、TEM 像の解釈など、TEM に関する多大なる援助をしていただきました。また、

同じ博士学生として苦楽を共にし、心の支えとなっていただきました。心より感謝申し上げます。研究室の寺西チームのメンバーである、修士2年の松崎宏太君、修士1年の安山正太郎君、山田眞君、学部4年の長山尚平君、西島琢磨君、岡部匡紘君には、日頃から研究内容に関する相談に乗っていただきました。特に、修士1年の安山君には、同時期に超伝導接続の研究を始めた仲間として、研究内容に関する相談に乗っていただいただけでなく、実験出張における苦楽を共にし、心の支えとなっていただきました。本当にありがとうございました。また、楽しく研究室生活を過ごせたのは、研究室のその他の皆様のおかげです。ありがとうございました。研究室の卒業生である越智実君には、TEM試料の作製およびTEM観察において援助していただきました。誠にありがとうございました。同じく研究室の卒業生である平松和也君には、本研究の前任者として多くの援助をしていただきました。誠にありがとうございました。

リーディングプログラム分子システムデバイスコースには、生活費および研究費の援助をしていただきました。誠にありがとうございました。また、リーディングプログラムで同じB班のメンバーである黄文莘さん、小柴慧太君、古川晴一君には、同じ博士課程の学生として良い刺激を与えていただきました。誠にありがとうございました。

最後に、常に心の支えになっていただいた父の宮島隆則、母の宮島澄子、弟の宮島大知に感謝の意を表しつつ、私の謝辞と代えさせていただきます。

研究業績

<研究論文>

- (1) T. Miyajima, R. Teranishi, S. Yasuyama, Y. Sato, K. Kaneko, T. Maeda, M. Ochi, K. Hiramatsu, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, T. Okada, S. Awaji, “Microstructures of superconducting joint between $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors via additionally deposited precursor films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, 050913 (2019).
- (2) T. Miyajima, R. Teranishi, S. Yasuyama, Y. Sato, K. Kaneko, V. Petrykin, S. Lee, T. Okada, S. Awaji, A. Matsumoto, “Influence of joint pressure on superconducting and mechanical properties for jointed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors via precursor films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, 050907 (2019).
- (3) R. Teranishi, K. Hiramatsu, S. Yasuyama, T. Miyajima, Y. Sato, K. Kaneko, S. Awaji, A. Matsumoto, M. Inoue, “Superconducting joint of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors by crystallization of additionally deposited precursor layers”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **29**, 6602904-1 (2019).

<国内会議・口頭発表>

- (1) 宮島友博、寺西亮、佐藤幸生、金子賢治、中村美幸、PETRYKIN Valery、LEE Sergey. “ $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の前駆体膜の固相拡散を利用した接合体の作製と微構造解析” 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5-8 日、福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル.
- (2) 寺西亮、宮島友博、佐藤幸生、金子賢治、中村美幸、PETRYKIN Valery、LEE Sergey. “ $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の接続体界面の微構造解析” 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5-8 日、福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル.
- (3) 寺西亮、宮島友博、佐藤幸生、金子賢治、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智. “追加堆積膜を利用した REBCO 線材の接合技術の基礎検討” 第 3 回材料研究会/九州・西日本支部合同研究会、2017 年 11 月 24 日、高知工科大学永国寺キャンパス.
- (4) 【注目講演】宮島友博、寺西亮、佐藤幸生、金子賢治、中村美幸、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智. “前駆体膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の接続時における印加圧力の影響調査” 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17-20 日、早稲田大学早稲田キャンパス.

- (5) 寺西亮、安山正太郎、宮島友博、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、松本明善、淡路智。“追加堆積膜を利用した REBCO 線材の超伝導接合”, 2018 年度春季(第 96 回) 低温工学・超電導学会、2018 年 5 月 28-30 日、タワーホール船堀。
- (6) 宮島友博、寺西亮、佐藤幸生、金子賢治、中村美幸、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智、岡田達典、松本明善。“前駆体膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の超伝導接続プロセスにおける接続メカニズムの考察” 2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年 9 月 18-21 日、名古屋国際会議場。
- (7) 寺西亮、宮島友博、佐藤幸生、金子賢治、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智、岡田達典、松本明善。“ $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材接合時の対向面組織の違いによる接合界面の空隙への影響” 2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年 9 月 18-21 日、名古屋国際会議場。
- (8) 寺西亮、宮島友博、安山正太郎、佐藤幸生、金子賢治、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、松本明善、岡田達典、淡路智。“追加堆積膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の接合体における熱処理条件と接合面積の関係” 2018 年度秋季(第 97 回) 低温工学・超電導学会、2018 年 11 月 19-21 日、山形テルサ。

<国内会議・ポスター発表>

- (1) 宮島友博、寺西亮、佐藤幸生、金子賢治、中村美幸、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智、松本明善。“ $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導薄膜の接続界面の微構造解析”, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会、2018 年 5 月 29-31 日、久留米シティプラザ。
- (2) 安山正太郎、宮島友博、寺西亮、佐藤幸生、金子賢治、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、淡路智、岡田達典、松本明善。“ $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導薄膜の接続体作製時の表面加工による効果” 平成 30 年度金属学会鉄鋼協会軽金属学会九州支部合同学術講演会、2018 年 6 月 23 日、北九州国際会議場。

<国際会議・口頭発表>

- (1) R. Teranishi, T. Miyajima, S. Yasuyama, Y. Sato, K. Kaneko, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, A. Matsumoto, “Superconducting joint of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors by crystallization of additionally deposited precursor films”, 2018 Applied Superconductivity Conference, October 28 – November 2, 2018, the Washington State Convention Center, USA.
- (2) 【Invited】 R. Teranishi, T. Miyajima, S. Yasuyama, Y. Sato, K. Kaneko, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, and A. Matsumoto, “Fabrication of superconducting joint for $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

coated conductors”, International Symposium on Microscopy & Microanalysis of Materials 2018, October 16 – 19, 2018, Kyushu Univ., Japan.

<国際会議・ポスター発表>

- (1) T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji. “Superconducting joint of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors by solid diffusion of the precursor films” The 30th International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, 2017, Iino hall and conference center, Japan.
- (2) R. Teranishi, T. Miyajima, K. Hiramatsu, Y. Sato, K. Kaneko, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji. “Fabrication of superconducting joint of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors by crystallization of additional precursor films” The 30th International Symposium on Superconductivity 2017, December 13-15, 2017, Iino hall and conference center, Japan.
- (3) T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, T. Okada, and A. Matsumoto, “Investigation of mechanism for superconducting joint of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors”, International Symposium on Microscopy & Microanalysis of Materials 2018, October 16 – 19, 2018, Kyushu Univ., Japan.
- (4) S. Yasuyama, T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, V. Petrykin, S. Lee, A. Matsumoto, S. Awaji, T. Okada, “Increase of jointed area for $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ coated conductors by introducing gas path”, International Symposium on Microscopy & Microanalysis of Materials 2018, October 16 – 19, 2018, Kyushu Univ., Japan.
- (5) T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, T. Okada, and A. Matsumoto, “Study of joint mechanism for superconducting joint of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors”, The 31st International Symposium on Superconductivity 2018, December 12 – 14, 2018, Tsukuba International Congress Center, Japan.
- (6) S. Yasuyama, T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, T. Okada, A. Matsumoto, “Influence of oxygen diffusion path on superconducting joint property of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ coated conductor with additional deposited layer”, The 31st International Symposium on Superconductivity 2018, December 12 – 14, 2018, Tsukuba International Congress Center, Japan.

<受賞歴>

- (1) **【Poster Award】** T. Miyajima, R. Teranishi, Y. Sato, K. Kaneko, M. Nakamura, V. Petrykin, S. Lee, S. Awaji, T. Okada, and A. Matsumoto, “Investigation of mechanism for

superconducting joint of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors”, International Symposium on Microscopy & Microanalysis of Materials 2018, October 16 – 19, 2018, Kyushu Univ., Japan.

- (2) 【優良発表賞】寺西亮、宮島友博、安山正太郎、佐藤幸生、金子賢治、PETRYKIN Valery、LEE Sergey、松本明善、岡田達典、淡路智. “追加堆積膜を利用した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の接合体における熱処理条件と接合面積の関係” 2018 年度秋季（第 97 回）低温工学・超電導学会、2018 年 11 月 19-21 日、山形テルサ.

<特許>

- (1) 寺西亮、セルゲイリー、ヴァレリーペトリキン “超電導線材、及び超電導線材の接合方法” 特願 2018-191061、平成 30 年 10 月、出願.

