レーザー成膜法による銀基板上への Tl-1223 膜形成と J_c の温度依存性

佐藤 淳一^{*1,*2,†}, 保坂 純男^{*2}

Fabrication and Temperature Dependence of J_c of Tl-1223 Films on Ag Substrates using a Laser Ablation Process

Junichi SATO^{*1,*2,†} and Sumio HOSAKA^{*2}

Synopsis: We prepared polycrystalline Tl-1223 films without impurity phases and with a c-axis orientation by heat treatment and intermediate pressing of precursor films using a laser ablation process on Ag substrates. The critical temperature (T_c) of Tl-1223 films on Ag was 120 K and the critical current density (J_c) was 15 kA/cm² at 77 K, 0 T. The strong field dependence of J_c of the Tl-1223 films in a low magnetic field showed that the grain boundaries of the Tl-1223 films behaved like a weak link. The temperature dependence of J_c of the Tl-1223 films was proportional to $(1-T/T_c)^n$ with $n=2.0$ for $0.08 \leq 1-T/T_c \leq 0.38$. These results confirm that grain boundaries in Tl-1223 films act as superconductor-normal metal-superconductor (SNS) junctions.

Keywords: Tl-1223, Ag, critical current, grain boundary

1. はじめに

液体窒素温度 (77 K) を越える高い臨界温度 (T_c) を持つ酸化物超伝導体が発見され^{1~3)}, 液体窒素冷却で動作する超伝導応用装置の実現への期待が高まった. これを受けて, 送電ケーブル, 発電機, モータ, エネルギー貯蔵などの電力関連機器, 磁気浮上列車などの輸送関連, 核磁気共鳴断層撮像装置などの医療関連などの超伝導装置へ適用するための超伝導線材の作製技術や特性評価の研究開発が盛んに進められている^{4~10)}.

液体窒素温度での超伝導線材への応用を考えた場合, 実用的な超伝導特性としては, 77 K における磁場中での臨界電流密度 (J_c) が高いことが必要となる⁷⁾. 高い J_c の超伝導多結晶体である酸化物超伝導線材を得るためには, 超伝導結晶自身の不可逆磁場が大きいことと強い結晶粒間の結合の両者を同時に達成する必要がある^{11,12)}. しかしながらこの大きな不可逆磁場と強い結晶粒間の結合という課題は, 一般に相反する関係である.

結晶粒間の弱結合とは, 超伝導結晶粒間の電気的接合性が弱いため, 超伝導結晶の中には, 超伝導電流が流れているにもかかわらず, 結晶粒界において超伝導電流の輸送が阻害されてしまい, その結果として, 超伝導線材の J_c が低下する現象のことをいう¹³⁾.

代表的な酸化物超伝導体の一種である $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Tl-1223) は, T_c が 120 K と高く, また 77 K における不可逆磁場が 1~5 T と大きいので, 高温高磁場 (77 K, 1 T 以上) での応用が期待されている. しかしながら前述したように強い結晶粒間の結合を得ることが困難なため, 結晶粒間の弱結合の問題を解決することが Tl-1223 の線材開発では重要である^{7,11,12)}.

Tl-1223 においては以下のように J_c 向上のための開発が行われてきた. 開発当初から PIT (Powder In Tube) 法を用いて J_c 向上のため組成や熱処理の検討などが行われ, 77 K ゼロ磁場中で数十 kA/cm² の J_c が得られるようになった. しかしながら J_c は 0.1 T 程度の弱磁場中で約 1 kA/cm² 程度まで劣化してしまい粒界弱結合の問題は解決されなかった^{12,14,15)}. PIT 法においては無配向の組織しか得られないが, その後の研究により, 成膜法を利用することにより, PIT 法では得られなかった良好な c 軸配向が得られることがわかった. その結果 J_c は 77 K ゼロ磁場中で 80 kA/cm², 77 K, 1 T の磁場中でも 6.9 kA/cm² の J_c が得られるようになり粒界の弱結合の改善が図られた¹²⁾. さらに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123) と同様に 2 軸配向線材の検討が行わ

Received December 1, 2011

^{*}1 日立電線 (株)

〒319-1414 茨城県日立市日高町 5-1-1

Hitachi Cable, Ltd., 5-1-1 Hidaka-cho, Hitachi, Ibaraki 319-1414, Japan

^{*}2 群馬大学大学院工学研究科

〒376-8715 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Gunma University Graduate School of Engineering 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

[†] E-mail: j_sato@cross.or.jp

れた¹⁶⁻¹⁸⁾。その結果、2軸配向した銀基板上にスプレーパイロシス法で作製した2軸配向 Tl-1223 膜では 77 K ゼロ磁場中で 100 kA/cm²、77 K、1 T の磁場中では 15 kA/cm² とさらに高い J_c が得られるようになった¹²⁾。また圧延再結晶集合組織テープ基材を使用した基板配向化技術を用いてその2軸配向したニッケルをベースとした基板の上に2軸配向させた Tl-1223 膜では 77 K ゼロ磁場中で 425 kA/cm²、1 T では 70 kA/cm² の J_c が得られるようになった¹⁹⁾。2軸配向した基板を用いることにより、2軸配向した Tl-1223 膜が得られることがわかり、77 K ゼロ磁場中あるいは、77 K、1 T の磁場中でも高い特性が得られるようになった。

すなわち Tl-1223 線材は、Y-123 線材と同様に2軸配向化させる手法を用いることで、粒界弱結合の問題が解決され、1 T 以上の磁場中でも高い J_c の膜が得られ、77 K 用高磁場用線材としての可能性が実証された。

一方、結晶粒界の弱結合部の性質を詳細に調べることで超伝導線材として重要な高 J_c 化の可能性を評価することができる。すなわち、酸化物超伝導体の超伝導結晶間の弱結合部はジョセフソン接合の特性を示すことが報告されている¹³⁾。ジョセフソン接合の種類は次の2つがある。超伝導体/絶縁体/超伝導体 (SIS) 接合と、もう1つは超伝導体/常伝導体/超伝導体 (SNS) 接合である。この両者の接合を J_c という観点から比較すると、SNS 接合の方が、SIS 接合の場合よりも、超伝導結晶粒間の接合性が良好であり、その結果高い J_c を示すことが報告されている²⁰⁻²²⁾。すなわち多結晶体である超伝導線材の粒界特性は超伝導結晶粒間が弱結合の場合、SIS 接合よりも SNS 接合のほうが望ましい、と考えられる。さらに最近、超伝導結晶粒間の弱結合部のジョセフソン接合特性が2軸配向線材の配向度の裕度すなわち線材作製時の製造マージンに大きく影響することが報告された²³⁾。このことは超伝導結晶粒間の弱結合部のジョセフソン接合特性を把握することがその超伝導物質の2軸配向線材としての実現可能性を把握することにほかならない。

結晶粒間が強結合あるいは弱結合であるかは、0.1 T 以下の弱磁場中での J_c の劣化の程度で評価できる¹³⁾。また結晶粒間 J_c の粒内 J_c に対する劣化の程度で評価できる²³⁾。

超伝導結晶間が弱結合の場合の超伝導結晶粒間のジョセフソン接合特性は、 J_c の温度 (T) 依存性で評価できる²⁴⁻²⁷⁾。すなわち J_c が $(1-T/T_c)^n$ に比例するとき、この n の値により超伝導結晶間の結晶粒界のジョセフソン接合の特性が評価できる。 n の値が 1 あるいは 1.5 のときには、超伝導結晶間の粒界の特性が SIS 接合であり、 n の値が 2 のときには SNS 接合であるというものである。これまで酸化物超伝導体においては、 J_c が $(1-T/T_c)^n$ に比例するとき、 n の値により多結晶超伝導体の粒界特性が検討されてきている。Tl-1223 超伝導線材に関しては PIT 法により作

製された不純物相の多い線材の特性が報告されているのみであり^{28,29)}、成膜法により作製されたほぼ単相である Tl-1223 線材に関する報告はこれまで行われていない。

そこで本研究は、Tl-1223 線材の実用性能として重要な J_c 向上を図るため、銀基板上に、レーザー成膜法を用いてほぼ単相の Tl-1223 膜を作製した。この Tl-1223 膜の超伝導結晶粒間が強結合かあるいは弱結合かを評価するために J_c の磁場依存性を測定した。さらに超伝導結晶間が弱結合の場合の超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性を評価するために J_c の温度依存性を測定した。ここで、Tl-1223 には $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ や $\text{Tl}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ や $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ などの種類がある。この中で 77 K における不可逆磁場の大きさが 4~5 T と最も大きな値を有する $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ^{30,31)} で検討した。

2. 実験方法

加熱を行っていない市販の銀基板上に $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ターゲットを用いたレーザー成膜法により成膜した³²⁾。得られた膜は、成膜したままの状態では、結晶構造はアモルファス状態であり、室温での電気的特性は絶縁体のため、成膜装置から取り出した後、空気中あるいは酸素雰囲気中で熱処理を行った。その後、プレス加工を行い、再度、熱処理を行った。成膜、熱処理した膜の組織、組成、結晶構造については走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD) 等により評価した。超伝導特性は直流四端子法により、臨界温度 (T_c)、臨界電流 (I_c) を評価した。 T_c は直流抵抗がゼロになる温度として評価した。 I_c は端子間距離 10 mm、基準 0.1 μ V/cm の条件で温度可変クライオスタット中で温度を変化させながら測定した。

Table 1 に主要成膜条件を示す。銀基板は、幅 2 mm、厚さ 0.2 mm のものを用いた。KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) を用い、 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ターゲットにパルス照射して、基板に成膜するレーザーアブレーション成膜法を用いた。パルスエネルギーは 160 mJ/pulse、雰囲気は酸素 100%、圧力は 26.7 Pa とした。

Table 1 Deposition parameters for amorphous Tl-1223 film

Fabrication method	Pulsed laser ablation process
Excimer laser	KrF (248 nm)
Pulse energy	160 mJ/pulse
Frequency	40 Hz
Oxygen pressure	26.7 Pa
Heat of substrate	Non
Substrate	Ag (commercial) 2.0 mm × 10~30 mm × 0.2 mm
Target	$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
Substrate/Target distance	40 mm

3. 実験結果および考察

Tl 一層系材料は, Tl-1212, 1223, 1234 等いくつかの Cu-O₂ 面数を持つ種々の結晶構造が存在する¹¹⁾. そこで熱処理条件と Tl-1223 の生成の関係を調べた.

Fig. 1 に Ag 基板上にレーザー成膜した膜を空気中あるいは酸素中で熱処理した膜の XRD パターンを示す. Tl-1223 のほかに, Tl-1212 および基板である Ag の回折ピークが認められた. また, Tl-1223, Tl-1212 と同定されたピークはほとんどが(00 ℓ)面からの回折ピークであり, すなわち基板面に c 軸が垂直になっているいわゆる c 軸配向をしていることがわかる.

それぞれの熱処理条件において得られた XRD パターンから, Tl-1223 生成率および Tl-1212 生成率を求めた. まず, Tl-1223 あるいは Tl-1212 による回折ピーク高さの和 Σ Tl-1223, Σ Tl-1212 を求める. さらに Ag を除いた全回折ピーク高さの和 Σ all を求め, 全回折ピーク高さの和 Σ all に対する Tl-1223 の比率を Tl-1223 生成率 (Σ Tl-1223/ Σ all), Tl-1212 の比率を Tl-1212 生成率 (Σ Tl-1212/ Σ all)

Fig. 1 XRD patterns taken in (a) a film on Ag annealed at 860°C for 20 h in an air atmosphere and (b) a film on Ag annealed at 890°C for 20 h in an O₂ atmosphere.

Fig. 2 Formation rate of Tl-1223 and Tl-1212 taken in (a) films on the Ag substrate annealed at various temperatures in air and (b) films on the Ag substrate annealed at various temperatures in an O₂ atmosphere.

Σ all) とし Tl-1223 が生成する熱処理条件を求めた. **Fig. 2** は Ag 基板上に成膜した膜を空気中および酸素中で熱処理した場合の熱処理温度と生成された結晶相との関係を示したものである. 空気中で熱処理した膜は 840~860°C の熱処理温度の場合, Tl-1223 の生成率が大きかったが, その生成率は 60%未満である. それに比較して酸素雰囲気中で熱処理した場合は 860~920°C の広い範囲で約 80%以上の Tl-1223 の生成率が得られた. すなわち酸素中熱処理のほうが Tl-1223 の生成率が高く, Tl-1223 単相化に有利なことがわかる. したがってこれ以降の実験では, 酸素中で熱処理を行った.

線材の作製法として一般に PIT 法においては超伝導結晶

Fig. 3 XRD pattern of the Tl-1223 film on the Ag substrate.

Fig. 4 SEM photographs taken from (a) the surface and (b) the polished cross-section of the TI-1223 film on the Ag substrate.

Table 2 T_c , I_c and J_c of the TI-1223 film on Ag substrate

T_c	120 K
I_c ($T=77$ K)	0.59 A
J_c ($T=77$ K)	15,000 A/cm ²

の緻密化，単相化や配向化の向上のため，加工と熱処理を繰り返す方法が行われている^{5~7)}．そこで，酸素中で 860°C-20 h の熱処理を施したサンプルに 2 GPa の圧力でプレス加工を行い，さらに酸素中で 880°C-20 h の熱処理を行った．

Fig. 3 にこのような加工熱処理を施した膜の XRD パターンを示す．（注：低角度側のバックグラウンドが大きい理由は，低角度になるにしたがい，試料に対する X 線の照射面積が大きくなり，試料からの回折線以外の試料支持台からの散乱線の比率が相対的に大きくなるためである．）TI-1223 生成率は 92%であった．熱処理直後の最大値である 85%よりも TI-1223 の生成率は大きく，単相化が進んでいる．TI-1223 の生成率が 92%と大きいことから，今後，このようにして得られた膜を TI-1223 膜と呼称する．さらに TI-1223 のピークはほとんどが(00 ℓ)からの回折ピークであり，c 軸配向をしていることがわかる．また他の不純物相は認められなかった．

以上の条件で作製した TI-1223 膜の表面と断面の SEM 像を **Fig. 4** に示す．大きさ数 $\sim$ 10 μ m 程度でその形状は板状である結晶粒の集合体で構成され (**Fig. 4(a)**)，超伝導層の厚さは 2 μ m である (**Fig. 4(b)**) ことがわかる．

TI-1223 膜の主な超伝導特性を **Table 2** に示す． T_c は 120 K であり，温度 77 K ゼロ磁場中での I_c および J_c は 0.59 A, 15 kA/cm² であった．

Fig. 5 に Ag 基板上の TI-1223 膜の 77 K における，外部磁場中の J_c を示す．0.1 T 以下の弱磁場の印加により，印加なしの場合に比較して J_c は 1/20 以下に減少している．すなわち超伝導結晶粒間の結合性は弱結合であることがわかる．

Fig. 5 J_c properties of TI-1223 on the Ag substrate in magnetic fields at 77K.

Fig. 6 に Ag 基板上の TI-1223 膜のゼロ磁場中における J_c の温度依存性を示す．測定温度 T は 110 K から 20 K である．温度は T_c (120 K) に対する規格化温度 T/T_c で示した．温度が低温になるほど， J_c は大きくなることわかる．

超伝導結晶間の結晶粒界弱結合のジョセフソン接合の特性を求めるため，**Fig. 7** に J_c と $1-T/T_c$ との関係を対数表示した．ここで **Fig. 7** 中の直線は $n=2$ の傾きを示している． $J_c=k(1-T/T_c)^n$ が成立すると仮定した場合， n の値を最小二乗法で求めると， $0.08 \leq 1-T/T_c \leq 0.38$ の範囲で $n=2.0$ が得られた (fitting 値=1.995) ．

はじめに述べたように， J_c が $(1-T/T_c)^n$ に比例し，そのときの n の値が 2 であることから，作製した TI-1223 膜の超伝導結晶間の粒界の性質は $0.08 \leq 1-T/T_c \leq 0.38$ の範囲 (110 K から 74 K の温度範囲) で，SNS 接合であるといえることができる．

以上をまとめると本研究で得られた Ag 基板上の TI-1223 膜は c 軸配向であり，また不純物相は認められなかった．この TI-1223 膜の超伝導結晶粒間の性質は， J_c の磁場依存性の結果より弱結合であり， J_c の温度依存性の結果よりジョセフソン接合の特性は SNS 接合であることがわかった．

PIT 法で作製された TI-1223 テープ形状線材の J_c の磁場依存性と J_c の温度依存性の結果が報告されている²⁹⁾．本研究の結果と比較例である銀被覆 ($\text{Ti}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}$)($\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$)₂Ca_{2.2}Cu₃O₉ 線材の結果を比較検討する．比較 TI-1223 線材の 77 K における J_c の磁場依存性の結果は，0.1 T の弱磁場の印加により，印加なしの場合に比較して J_c は 1/20 以下に減少し，超伝導結晶粒間の結合性は弱結合であることが示されている．また J_c の温度

Fig. 6 J_c versus T/T_c for the Tl-1223 film on the Ag substrate.

Fig. 7 J_c versus $(1-T/T_c)$ for the Tl-1223 film on the Ag substrate.

依存性の結果より J_c は $(1-T/T_c)^n$ に比例し、 $n=1.1$ であることから超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は SIS 接合であると報告されている²⁹⁾。

しかし本研究ではレーザー成膜法で作製した Tl-1223 膜の超伝導結晶粒間の結合特性は弱結合であり、超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は SNS 接合である、と比較の PIT 線材による報告例とは異なった結果が得られた。すなわち PIT 法による Tl-1223 線材と今回の Tl-1223 膜は超伝導結晶粒間の結合特性はいずれも弱結合を示したが、超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は PIT 法による Tl-1223 線材が SIS 接合を示すのに対し、今回の Tl-1223 膜は SNS 接合を示した。はじめに述べたように多結晶体である超伝導線材の粒界特性は超伝導結晶粒間が弱結合

の場合、SIS 接合よりも SNS 接合のほうが望ましいため、今回の Tl-1223 膜は超伝導結晶粒間特性が改善したことになる。

超伝導結晶粒間のジョセフソン接合特性は、物質固有の性質による場合、あるいは粒界に存在する不純物相などによるものの場合の両者がある。比較の PIT 法で作製した Tl-1223 線材と本研究の Tl-1223 膜を、結晶組織の観点から比較を行った。先の PIT 法による銀被覆 Tl-1223 線材では、XRD パターンから、超伝導結晶は結晶配向はほとんどなく無配向であること、さらに BaPbO₃ や (Sr_{0.8}Ca_{0.5})₁₄Cu₂₄O_x の不純物相が含まれている、と報告されている²⁹⁾。それに比較して、本研究の Tl-1223 膜では、Fig. 3 の XRD パターンに認められるように超伝導結晶が c 軸配向を示していること、また不純物相は認められないこと、が PIT 法による線材の場合と異なっている。PIT 法で作製した Tl-1223 線材の場合は、XRD パターンにより不純物相が認められていることから、超伝導結晶間の不純物相が絶縁体の性質を持つことにより、SIS 接合を示したものと考えられる。一方本研究では、XRD パターンからは不純物相が認められないことから、超伝導結晶粒間が SNS 接合を示す理由は、Tl-1223 超伝導結晶粒間の不純物相によるものではなく、物質固有の結晶粒間の性質であると考えられる。

物質固有の結晶粒間の性質については人工的に単結晶基板を傾けて接合したバイクリスタル基板上に各種超伝導体の高品質エピタキシャル膜を作製し評価した結果が報告されている。隣り合う粒界のなす角度（結晶粒傾角）を θ_{GB} とし、結晶粒界をまたぐ J_c (J_c^{BGB}) とまたがない J_c (J_c^{GRAIN}) との特性を求め、 J_c^{BGB} に対する θ_{GB} 依存性、磁場依存性、温度依存性などを評価するものである。最近、鉄系超伝導体における超伝導結晶粒間の結合特性やジョセフソン接合特性に関する研究結果が報告された²³⁾。バイクリスタル基板上に鉄系超伝導体である Co 置換 BaFe₂As₂ の高品質エピタキシャル膜を作製し、 J_c^{BGB} と J_c^{GRAIN} とに関する詳細な研究であり、Y-123 の研究結果と比較検討されている。 J_c^{BGB} の磁場依存性から、 θ_{GB} が 8° 以下の場合には、0.1 T の弱磁場を印加した場合の J_c^{BGB} は、磁場を印加しない場合の J_c^{BGB} に比較して最大でも 1/3 しか低下しないのに対し、 θ_{GB} が 11° 以上の場合には、0.1 T の弱磁場を印加した場合の J_c^{BGB} は、磁場を印加しない場合の J_c^{BGB} に比較して 1/20 以下まで低下することが示されている。また、ゼロ磁場中における J_c^{BGB}/J_c^{GRAIN} の θ_{GB} 依存性が示され、 $\theta_{GB} \leq 9^\circ$ の場合、 J_c^{BGB}/J_c^{GRAIN} はほぼ 1 であること、一方、 $\theta_{GB} > 9^\circ$ の場合には θ_{GB} の増加と指数関数的に減衰すること、が示されている。これらのことから、 θ_{GB} が 9° の場合が臨界角 θ_c であり、 $\theta_{GB} \leq 9^\circ$ の場合には超伝導結晶粒間の結合特性は強結合であり、 $\theta_{GB} > 9^\circ$ の場合には超伝導結晶粒間の結合特性は弱結合である、と示され

ている．さらに超伝導結晶粒間の結合特性が弱結合である θ_{GB} が $16\sim 45^\circ$ の場合の J_c^{GB} の温度依存性が報告されている．いずれの角度の場合も J_c^{GB} は $(1-T/T_c)^2$ に比例することからバイクリスタル粒界の超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は SNS 接合である，と報告されている．また X 線マイクロアナライザーにより分析した結果，Co 置換 BaFe_2As_2 のバイクリスタル粒界の部分や膜内において組成は均一であり，粒界部において不純物相は認められないことから，この SNS 接合特性は超伝導結晶粒間の不純物相に起因するものではなく物質固有の結晶粒界の性質によると報告されている．これに対して，Y-123 の場合のバイクリスタル粒界の超伝導結晶粒間の結合特性が強結合から弱結合に変化する θ_c は 3 から 5° と報告されており³³⁾，またバイクリスタル粒界の超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は， J_c^{GB} が $(1-T/T_c)$ に比例することから SIS 接合であると報告されている^{23,34)}．このように Co 置換 BaFe_2As_2 の臨界角 θ_c が 9° と大きく，Y-123 における臨界角 θ_c が 3 から 5° と小さいと示されている．このような強結合から弱結合へと変化する臨界角 θ_c の大きさの違いは，バイクリスタル結晶粒界領域がそれぞれ金属相的性質，あるいは絶縁相的性質を示すこと，すなわち物質固有の結晶粒界の性質が SNS 接合かあるいは SIS 接合かにより決定されていると報告されている^{23,35)}．また TI-1223 をバイクリスタル基板上にエピタキシャル成長させ，強結合から弱結合へと変化する臨界角 θ_c を求めた結果， θ_c は約 10° であったと報告されている³⁶⁾．この結果，すなわち臨界角 θ_c が Y-123 の 3 から 5° より大きく，鉄系超伝導体である Co 置換 BaFe_2As_2 の臨界角 θ_c ， 9° とほぼ同じく大きいことは本研究の TI-1223 の結晶粒界の性質が SNS 接合である，との結果と整合している．すなわち，臨界角 θ_c を越えた場合の TI-1223 の物質固有の超伝導結晶粒間の性質は SNS 的接合であり，そのことにより，超伝導結晶粒間が強結合から弱結合へと変化する臨界角 θ_c は Y-123 の場合より大きい，そしてそのことは鉄系超伝導体と同様に 2 軸配向線材を作製する際に面内配向度の裕度が大きいことを示す．すなわち TI-1223 における 2 軸配向線材は鉄系超伝導体と同様に高 J_c 線材として有望な材料と考えられる．

なお本研究においては TI-1223 膜の超伝導結晶粒間に不純物相がないことの確認は，X 線回折で行っているが，実際には透過型電顕観察や元素分析による詳細な評価が必要である．また結晶粒界と接合特性の関係はバイクリスタル基板上に生成した TI-1223 エピタキシャル成長膜において結晶傾角の角度依存性などの詳細な評価が必要であり，これらが今後の課題である．

4. まとめ

KrF エキシマレーザ成膜法で前駆体膜を成膜し，酸素

中の熱処理，さらにプレス加工と酸素中熱処理を行うことにより，Ag 基板上への多結晶 TI-1223 膜を作製した．この TI-1223 膜は c 軸配向を示し，不純物相は認められなかった．TI-1223 膜の T_c は 120 K ，温度 77 K ，ゼロ磁場中における J_c は 15 kA/cm^2 であった．TI-1223 膜の 77 K における J_c は 0.1 T までの低磁場においては，外部磁場が増加するにしたがい J_c は $1/20$ 以下に低下し，超伝導結晶粒間の結合性は弱結合であった．また TI-1223 膜のゼロ磁場中での J_c の温度依存性を測定することにより， $0.08 \leq 1-T/T_c \leq 0.38$ の範囲で J_c は $(1-T/T_c)^n$ に比例し， $n=2.0$ が得られた (fitting 値 $=1.995$)． $n=2$ が成立することから TI-1223 膜の超伝導結晶粒間のジョセフソン接合の特性は，SNS 接合であることがわかった．本 TI-1223 膜には不純物相が認められないことから TI-1223 物質固有の超伝導結晶粒間の性質が SNS 接合であると考えられる．このことは超伝導結晶粒間の性質が SIS 接合である Y-123 よりも，TI-1223 は超伝導結晶粒間が強結合から弱結合へと変化する臨界角が大きいと，2 軸配向線材を作製する際に面内配向度の裕度が大きく超伝導線材として有望な材料であると考えられる．

参 考 文 献

- 1) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.O. Wang and C.W. Chu: "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908-910
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: "A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209-210
- 3) Z.Z. Sheng and A. M. Hermann: "Bulk superconductivity at 120 K in the TI-Ca/Ba-Cu-O system," *Nature* **332** (1988) 138-139
- 4) K. Togano, H. Kumakura, H. Shimizu, N. Irisawa and T. Morimoto: "Superconducting properties of Ba-Y-Cu-O tape prepared by the doctor blade process," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L45-47
- 5) M. Okada, A. Okayama, T. Morimoto, T. Matsumoto, K. Aihara and S. Matsuda: "Fabrication of Ag-sheathed Ba-Y-Cu oxide superconductor tape," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L185-187
- 6) K. Aihara: "The present state of high temperature superconductor and its dream. Conductor technology," *ZAIRYO KAGAKU* **26** (1989) 67-71 (in Japanese)
相原勝蔵：「高温超伝導体の夢と現状 線材化技術」，材料科学 **26** (1989) 67-71
- 7) 電気学会高温超電導材料の動向調査専門委員会編：「最近の高温超電導線材の開発状況」，電気学会技術報告 第 880 号，(2002) 3-33
- 8) M. Fukutomi, N. Akutsu, Y. Tanaka, T. Asano and H. Maeda: "Preparation of YBaCuO superconducting tape by RF magnetron sputtering," *TEION KOGAKU* **24** (1989) 98-103 (in Japanese)
福富勝夫，阿久津伸男，田中吉秋，浅野稔久，前田 弘：「マグネトロンスパッタリングによる YBaCuO 超電導テープの作製」，低温工学 **24** (1989) 98-103
- 9) Y. Shiohara and M. Yoshizumi: "Overview of Materials & Power Applications of Coated Conductors (M-PACC) Project (Japanese

- National Project),” TEION KOGAKU **46** (2011) 320-326 (in Japanese)
塩原 融, 吉積正晃:「イットリウム系超電導電力機器技術開発プロジェクト全体紹介」, 低温工学 **46** (2011) 320-326
- 10) T. Izumi and Y. Shiohara: “Current status of coated conductor development in M-PACC Project –development of coated conductors for electric power applications–,” TEION KOGAKU **46** (2011) 350-357 (in Japanese)
和泉輝郎, 塩原 融:「イットリウム系超電導電力機器技術開発プロジェクトにおける線材開発の現状—超電導電力機器用線材の技術開発—」, 低温工学 **46** (2011) 350-357
 - 11) J. Shimoyama and K. Kishio: “The development of oxide superconductors in material science,” OYO BUTURI **73** (2004) 14-21 (in Japanese)
下山淳一, 岸尾光二:「酸化物超伝導体研究における物質科学の歩み」, 応用物理 **73** (2004) 14-21
 - 12) T.J. Doi and K. Higashiyama: “Preparation of thallium-based high- T_c oxide superconducting thick films on textured substrates,” OYO BUTURI **65** (1996) 372-376 (in Japanese)
土井俊哉, 東山和寿:「配向基板上へのタリウム系高温酸化物超伝導厚膜の形成」, 応用物理 **65** (1996) 372-376
 - 13) K. Togano: “Critical current density and factors affecting it in oxide high T_c superconductors,” J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy **36** (1989) 506-509 (in Japanese)
戸叶一正:「酸化物超伝導体の臨界電流密度とそれを支配する諸因子」, 粉体および粉末冶金 **36** (1989) 506-509
 - 14) J. Sato, A. Nomoto, T. Umezawa, M. Seido, K. Aihara and T. Kamo: “Microstructural and characteristics comparison between Tl-system and Bi-system oxide superconducting tapes,” Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity (ISS'92), November 16-19 1992, Kobe 791-794
 - 15) T. Kamo, T. Doi, A. Soeta, T. Yuasa, N. Inoue, K. Aihara and S-P. Matsuda: “Introduction of pinning centers into Tl-1223 phase of Tl-Sr-Ca-Cu-O systems,” Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 3186-3188
 - 16) (社)応用物理学会, 超伝導分科会編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—」, (社)応用物理学会 (2005)
 - 17) T.J. Doi, T. Yuasa, T. Ozawa and K. Higashiyama: “A new type of superconducting wire; biaxially oriented $Tl_1(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_9$ on {100}<001> textured silver tape”, Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity (ISS'94), November 8-11 1994, Kitakyusyu 817-820
 - 18) T.J. Doi, N. Sugiyama, T. Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi and K. Osamura: “Biaxially oriented Tl-1223 film with high I_c on {100}<001> textured Ag tape,” Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity (ISS'95), October 30-November 2 1995, Hamamatsu 903-906
 - 19) Z.F. Ren, W. Li, D.Z. Wang, J.Y. Lao, J.H. Wang, M. Paranthaman, D. Verebelyi, D.K. Christen, D.F. Lee, A. Goyal and D.M. Kroeger: “In-plane aligned superconducting $Tl_{0.78}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ films on rolling assisted biaxially textured substrates,” Physica C **313** (1999) 241-245
 - 20) H.K. Singh and O.N. Srivastava: “Investigation on Tl-2223 thin films fabricated through ultrasonic spray pyrolysis under oxygen deficient conditions,” Bull. Mater. Sci. **23** (2000) 475-481
 - 21) K.S. Ramesh and M.S. Ramachandra Rao: “Effect of grain network modifications due to additives on critical current (I_c) in Bi-2212 superconductor,” Physica C **316** (1999) 119-128
 - 22) S.B. Ogale, D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu and A. Inam: “Current transport in high- T_c polycrystalline films of Y-Ba-Cu-O,” Phys. Rev. B **36** (1987) 7210-7213
 - 23) T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe and H. Hosono: “Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors,” Nat. Commun. **409** (2011) 2-6
 - 24) J.W.C. de Vries, M.A.M. Gijs, G.M. Stollman, T.S. Baller and G.N.A. van Veen: “Critical current as a function of temperature in thin $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films,” J. Appl. Phys. **64** (1988) 426-428
 - 25) J.W.C. de Vries, G.M. Stollman and M.A.M. Gijs: “Analysis of the critical current density in high- T_c superconducting films,” Physica C **57** (1989) 406-414
 - 26) K. Setsune, K. Hirochi, H. Adachi, Y. Ichikawa and K. Wasa: “Electrical measurements in high T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films,” Appl. Phys. Lett. **53** (1987) 600-602
 - 27) T. Manabe, T. Tsunoda, W. Kondo, Y. Shindo, S. Mizuta and T. Kumagai: “Preparation and superconducting properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films ($T_c=106$ K) by the dipping-pyrolysis process,” Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1020-1025
 - 28) M. Okada, K. Tanaka and T. Kamo: “Weak-link characteristics and transport properties of Tl-1223 tape-shaped wire,” Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2634-2639
 - 29) D.Y. Jeong, H.K. Kim and Y.C. Kim: “Much enhanced J_c by intermediate rolling in just-rolled Tl-1223/Ag tapes,” Physica C **314** (1999) 139-146
 - 30) W. Mexner, J. Hoffmann, S. Heede, K. Heinemann, H.C. Freyhardt, F. Ladenberger and E. Schwarzmann: “Flux creep in the Tl-1223 high temperature superconductor,” Z. Phys. B **101** (1996) 181-185
 - 31) T.J. Doi, T. Yuasa, T. Ozawa and K. Higashiyama: “Transport critical current densities in uniaxially and biaxially oriented $Tl_1(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_9$ superconducting films on Ag and $SrTiO_3$ substrates prepared by a spray pyrolysis method,” Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5692-5696
 - 32) J. Sato, et al.: “Preparation of Tl-based films on Ag substrates by Laser ablation process,” Abstracts of CSJ Conference **46** (1991) 51 (in Japanese)
佐藤淳一ら:「銀基板を用いた Tl 系レーザー膜の作製」, 第 46 回 1991 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (1991) 51
 - 33) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: “Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals,” Phys. Rev. B **41** (1990) 4038-4049
 - 34) K.A. Delin and A.W. Kleinsasser: “Stationary properties of high-critical temperature proximity effect Josephson junctions,” Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 227-269
 - 35) K. Tanabe and H. Hosono: “Frontiers of research on Iron-based superconductors toward their application,” Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010005-1-010005-17
 - 36) T. Nabatame, S. Koike, O.B. Hyun, I. Hirabayashi, H. Suhara and K. Nakamura: “Transport superconducting properties of grain boundaries in $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$,” Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 776-778

佐藤 淳一 1981 年東北大学大学院工学研究科修士課程修了。同年日立電線(株)入社。超伝導線材の研究・開発、技術企画に従事。2009 年群馬大学大学院工学研究科博士後期課程入学。2012 年同社退職。現在、(一財)総合科学研究機構東海事業センター。博士(工学)。

保坂 純男 1971 年山梨大学工学部電気工学科を卒業、同年日立製作所に入社。1983 年に工学博士。日立製作所中央研

究所、基礎研究所を経て、2001 年より群馬大学工学部電気電子工学科教授、2003 年より群馬大学大学院工学研究科教授。電子ビームを用いた微細加工技術、走査型プローブ顕微鏡技術および原子操作、表面改質、超高密度メモリデバイス技術、ナノバイオ計測技術、光計測技術などの研究開発に従事。走査トンネル顕微鏡の研究開発関係で精密工学会の技術賞、受賞(1991 年)や応用物理学会論文賞、受賞(1993 年)。