

SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 高温超伝導薄膜の  
磁束ピンニング機構解明と  
超伝導特性向上に関する研究

鶴田 彰宏



## 目次

<b>第一章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 緒言	1
1.2 超伝導体の基本性質	3
1.2.1 完全導電性	4
1.2.2 完全反磁性(マイスナー効果)	6
1.2.3 磁束の量子化	8
1.2.4 Josephson 効果	10
1.3 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 高温超伝導体の結晶構造と超伝導特性	11
1.3.1 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の結晶構造	11
1.3.2 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の超伝導特性	13
1.4 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 高温超伝導体の磁氣的性質	17
1.4.1 磁束ピンニング機構	17
1.4.2 磁束クリーブ	20
1.4.3 ピンニングセンターの種類	21
1.4.4 不可逆磁場	23
1.4.5 磁束状態とパンケーキ磁束モデル	24
(I) 高温超伝導体の磁気相図及び磁束状態	24
(II) 磁束ガラス-磁束液体相転移	26
(III) パンケーキ磁束モデル	27
1.4.6 パーコレーション遷移モデル	28
1.4.7 磁束バンドルとコレクティブピンニング	30
1.5 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の線材応用	31
1.5.1 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 超伝導線材の構造	32
1.5.2 薄膜成長	35
1.6 BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの導入	39
1.6.1 BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの歴史	39
1.6.2 BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの自己組織化	40
1.6.3 BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの磁束ピンニング特性	41
1.6.4 BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの導入方法	43
1.7 本研究の背景、目的及び構成	45
1.7.1 本研究の背景	45
1.7.2 本論文の目的	46
1.7.3 本論文の構成	47
参考文献	48

<b>第二章 薄膜の作製方法及び評価方法</b>	<b>52</b>
2.1 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の作製	52
2.1.1 PLD 法の原理と特徴	52
2.1.2 PLD 装置の概要、及び成膜手順	53
2.1.3 BaMO <sub>3</sub> 添加方法	55
2.1.4 ターゲットの作製方法	56
2.1.5 成膜基板	57
2.2 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の評価方法	59
2.2.1 結晶構造の評価	59
2.2.2 表面形状観察	63
2.2.3 組成分析	64
2.2.4 微細構造観察	64
2.2.5 超伝導特性の評価	65
参考文献	70
<b>第三章 様々な BaHfO<sub>3</sub> 添加量で作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察</b>	<b>71</b>
3.1 緒言	71
3.2 BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜作製	72
3.3 BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の結晶性及び微細構造観察	72
3.3.1 結晶性の評価	73
3.3.2 断面 TEM 観察	73
3.3.3 平面 TEM 観察	75
3.4 BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の自己磁場中超伝導特性	78
3.4.1 自己磁場下における臨界温度 $T_c$ 及び $c$ 軸長	78
3.4.2 自己磁場下における臨界電流密度 $J_c^{\text{self}}$	79
3.5 BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性	80
3.5.1 不可逆磁場曲線	80
3.5.2 臨界電流密度 $J_c$ の磁場依存性	85
3.5.3 巨視的磁束ピン力密度 $F_p$ の磁場依存性	89
3.5.4 臨界電流密度 $J_c$ の磁場印加角度依存性	92
3.6 小括	94
参考文献	97

<b>第四章 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の T<sub>c</sub> に対する格子ストレスと BaMO<sub>3</sub> 材料の検討</b>	<b>100</b>
4.1 緒言.....	100
4.2 BaMO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の作製.....	102
4.3 T <sub>c</sub> 及び格子定数と BaMO <sub>3</sub> ナノロッドの形状.....	102
4.3.1 T <sub>c</sub> 及び格子定数.....	103
4.3.2 BaMO <sub>3</sub> ナノロッド形状.....	106
4.4 BaMO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜における T <sub>c</sub> 低下機構の検討.....	109
4.4.1 酸素欠損.....	109
4.4.2 元素置換.....	111
4.4.3 結晶格子の歪.....	112
4.5 格子ストレスの BaMO <sub>3</sub> 材料依存性と T <sub>c</sub> 低下の抑制.....	113
4.6 小括.....	117
参考文献.....	120
<b>第五章 バイクリスタル基板上に作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の粒界電流特性及び微細構造観察</b>	<b>121</b>
5.1 緒言.....	121
5.2 バイクリスタル基板上 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の作製.....	122
5.3 バイクリスタル基板上 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の 粒界傾角と自己磁場中超伝導特性.....	123
5.3.1 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の粒界傾角.....	123
5.3.2 自己磁場超伝導特性.....	124
5.4 バイクリスタル基板上 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性.....	125
5.4.1 バイクリスタル基板上 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の電流-電圧特性.....	126
5.4.2 界面抵抗率 R <sub>nA</sub> の磁場依存性.....	127
5.4.3 臨界電流密度 J <sub>c</sub> の磁場依存性.....	128
5.4.4 臨界電流密度 J <sub>c</sub> の磁場印加角度依存性.....	133
5.5 バイクリスタル基板上 BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の 微細構造観察.....	134
5.5.1 断面 TEM 観察.....	134
5.5.2 平面 TEM 観察.....	135
5.6 小括.....	138
参考文献.....	140

<b>第六章</b>	<b>ナノロッド数密度の異なる BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 磁束状態及び磁束ピンニング機構</b>	<b>141</b>
6.1	緒言.....	141
6.2	BaHfO <sub>3</sub> 添加量の異なる SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の作製.....	143
6.3	ナノロッド数密度の異なる BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の 磁束状態及び磁束ピンニング機構.....	144
6.3.1	不可逆磁場曲線.....	144
6.3.2	磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性による検討.....	146
6.3.3	相転移理論による検討.....	150
6.3.4	パーコレーション遷移モデルによる検討.....	152
6.4	温度依存するピン止め状態モデルと不可逆磁場曲線.....	155
6.5	小括.....	159
	参考文献.....	161
<b>第七章</b>	<b>総括</b>	<b>163</b>
	<b>謝辞</b>	<b>170</b>
	<b>研究実績</b>	<b>172</b>

# 第一章

## 序論

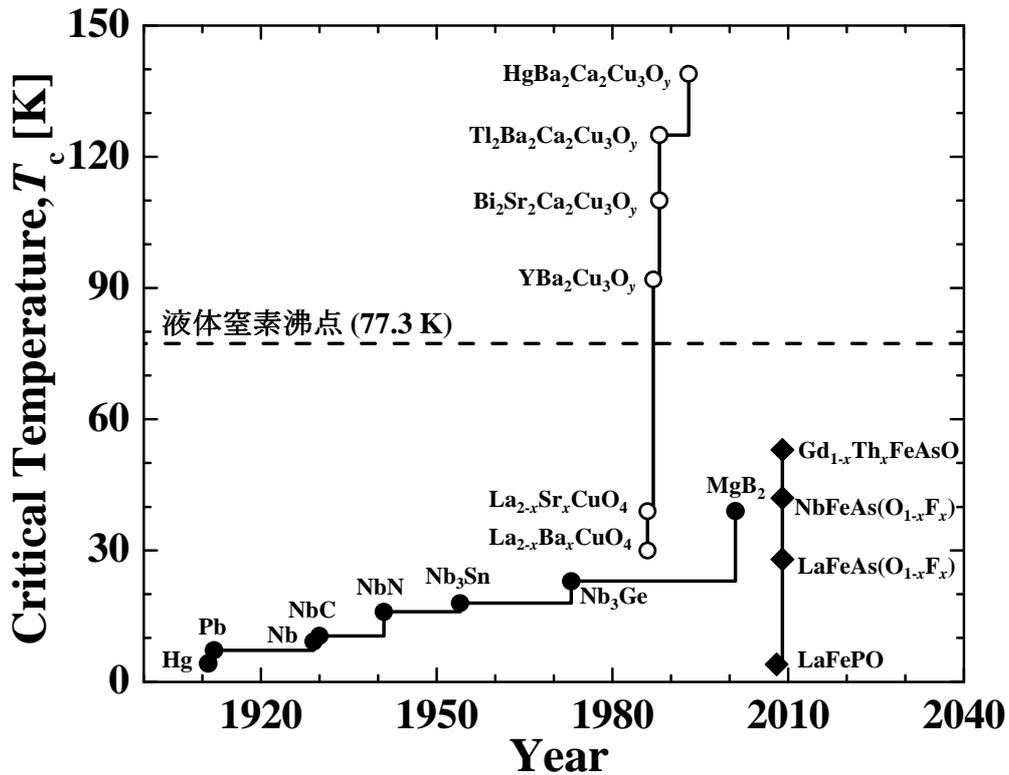
### 1.1 緒言

金属の電気抵抗はキャリアが散乱されるために生じる。散乱因子としては格子振動(フォノン)や不純物元素、各種欠陥が考えられ、各要因の抵抗成分が加算的であることが 1864 年に Augustus Matthiessen により発見された(マーティセンの法則)。20 世紀初頭、金属の電気抵抗に関して次のような議論がなされていた。フォノンは熱振動であるため、絶対零度においては消失すると考えられる。つまり、不純物元素や欠陥の無い高純度の金属がマーティセンの法則に従えば、絶対零度において電気抵抗が消失することになる。しかし、絶対零度ではキャリアの運動も停止し、電気抵抗が無限大になるとも考えることができる。

そこで、1908 年に液体 He の生成に成功したオランダ、ライデン大学の H. Kamerlingh Onnes は、その 3 年後の 1911 年、この液体 He を用いて当時最も純度を高くすることが可能であった Hg の極低温における電気抵抗の温度依存性を測定した。すると、Hg の電気抵抗が 4.2 K 以下で消失することを発見した。この現象が「超伝導現象」である<sup>[1]</sup>。この電気抵抗が消失する温度を臨界温度  $T_c$ (critical temperature) と呼ぶ。He の液化技術の普及とともに、新超伝導体の探索が盛んに行われ、1913 年に Pb( $T_c = 7.2$  K)、1933 年に Nb( $T_c = 9.2$  K)などの単体元素が超伝導体であることが発見された。現在、最も高い  $T_c$  を示す単体元素は常圧下で Nb、超高压下で Li( $T_c = 20$  K)である<sup>[2]</sup>。

超伝導体は単体元素だけでなく金属間化合物においても発見された。図 1.1 に様々な超伝導体の発見年代と  $T_c$  の関係を示す。単体元素以外で超伝導体であることが確認されたのは 1930 年の NbC( $T_c = 10.5$  K)が初めてである。その後、1954 年に金属間化合物では比較的高い  $T_c$  を持ち、金属系超伝導線材として現在用いられている Nb<sub>3</sub>Sn( $T_c = 18$  K)が発見された<sup>[3]</sup>。金属間化合物の中で最高の  $T_c$  は 1973 年に発見された Nb<sub>3</sub>Ge( $T_c = 23.2$  K)である<sup>[4]</sup>。

Onnes による超伝導現象の発見以降、様々な超伝導体が発見されてきたが、超伝導現象の発現機構に関しては未解明のままであった。1957 年に米国イリノイ大学の 3 名の物理学者 Bardeen、Cooper、Schrieffer が超伝導現象のメカニズムを説明する理論を完成させた<sup>[5]</sup>。この理論は電子と格子振動(フォノン)の相互作用

図 1.1 様々な超伝導体の発見年代と  $T_c$  の関係

によって電子間に引力がはたらき、電子対(Cooper 対)を形成することで超伝導状態となるというものであり<sup>[6]</sup>、形成された電子対はすべて同じ量子状態(Bose-Einstein 凝縮)をとる。また、この理論は3名の頭文字をとり BCS 理論と呼ばれている。BCS 理論によれば  $T_c$  は 30 K 程度が上限とされ(BCS の壁)、実際に BCS 理論の発表以降 30 年近く BCS の壁が破られることはなかった。

より高い  $T_c$  を示す超伝導体の探索は、室温で導電性を示す単体元素や金属間化合物にとどまらず、酸化物材料にまで及んだ。酸化物超伝導体の発見は 1964 年の  $\text{SrTiO}_3$  ( $T_c = 0.6$  K) が最初である。そして、1986 年に IBM チューリッヒ研究所の Bednorz と Müller によって  $T_c = 37$  K の銅酸化物超伝導体、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  が発見<sup>[7]</sup>された。その後、銅酸化物超伝導体の研究が進み、翌年の 1987 年には C. W. Chu らによって、Y-Ba-Cu-O 系の酸化物が液体  $\text{N}_2$  温度 77.3 K を上回る 93 K で超伝導転移することが発見された<sup>[8]</sup>。Y-Ba-Cu-O 系の発見により、高価な液体 He を使用せず安価な液体  $\text{N}_2$  で超伝導状態を作り出せることが示され、銅酸化物系超伝導体の探索はさらに加速した。そして、1987 年に Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体 ( $T_c = 105$  K)<sup>[9]</sup>、1988 年に Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体 ( $T_c = 125$  K) の発見<sup>[10]</sup> など、より高い  $T_c$  を持つ超伝導体が続々と発見された。1993 年には現在確認されている超伝導体の中で最も高い  $T_c$  をもつ Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体 ( $T_c = 138$

K)が発見された<sup>[11]</sup>。

2000年代では、2001年に青山学院大学のJ. Nagamatsu、J. Akimitsuらが当時銅酸化物以外の超伝導体では最高の $T_c$ を示す $MgB_2$ ( $T_c = 39$  K)を発見した<sup>[12]</sup>。さらに2006年には、超伝導状態を破壊するため共存が困難とされていた磁性物質であるFeを含んだ超伝導体 $LaFePO$ ( $T_c = 4$  K)<sup>[13]</sup>が東京工業大学のH. Hosonoらのグループによって発見され、2008年には同グループにより、より高い $T_c$ を有する鉄系超伝導体 $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ ( $T_c = 26$  K)<sup>[14]</sup>が発見された。 $MgB_2$ や鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体と比較し $T_c$ は劣るが、その加工性の高さや新たな超伝導発現メカニズムの解明に有効な物質であるとして注目されている。

BCS理論の上限を超える $T_c$ を持つ超伝導体は高温超伝導体と呼ばれ、その超伝導発現機構に対しては、BCS理論に匹敵する理論は発表されていない。しかし、液体 $N_2$ 温度77.3 Kを上回る $T_c$ を持つ高温超伝導体の機器応用への期待は大きく、物性解明や実用化に向けた研究が現在精力的に続けられている。

## 1.2 超伝導体の基本性質

全ての超伝導体の性能は、温度・磁場・電流密度の3つの指標に強く依存する。これら3つの指標には上限値があり、それぞれ臨界温度 $T_c$ (critical temperature)、臨界磁場 $H_c$ (critical magnetic field)、臨界電流密度 $J_c$ (critical current density)と呼ばれる。図1.2に $J_c$ - $T_c$ - $H_c$ の3次元相関図を模式的に示す。図中の臨界曲面の内側では超伝導状態であり、曲面より高温、高磁場または高電流密度下では常伝導状態となる。特徴として、 $J_c$ はより低温・低磁場で高くなる。多くの場合、超伝

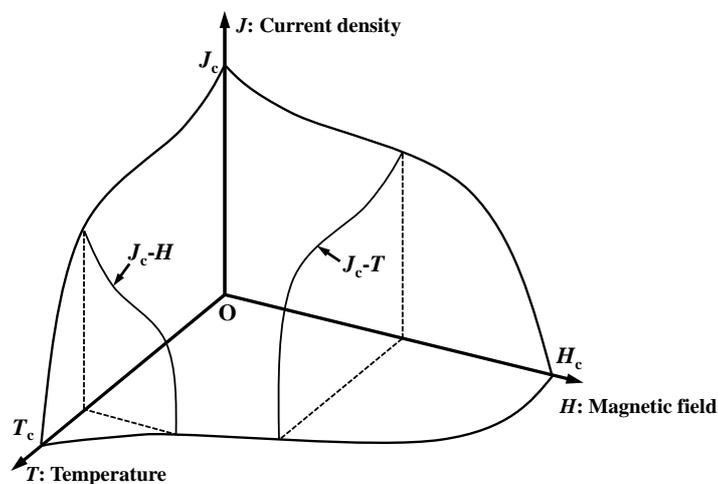


図 1.2 超伝導体における  $J_c$ - $T_c$ - $H_c$  の 3 次元相関図

導特性に関する議論は図中に示すような、ある温度における  $J_c-H$  曲線やある磁場における  $J_c-T$  曲線で行われる。これは工学的な観点から、 $J_c-H$  曲線は超伝導体を使用する冷媒下での特性を示し、 $J_c-T$  曲線は使用する磁場下で必要な  $J_c$  を取り出すために必要な冷却温度を可視化できるためである。実用化を考えた際には、これら 3 つの臨界値が高いほど応用範囲が広がり、より優れた超伝導応用機器が実現可能となる。

超伝導の基本的な性質として、以下の 4 つの性質が挙げられる。

- 1) 完全導電性
- 2) 完全反磁性 (マイスナー効果)
- 3) 磁束の量子化
- 4) Josephson 効果

本節ではこれらの基本的性質について述べる。

### 1.2.1 完全導電性

超伝導体は臨界温度  $T_c$  以下において電気抵抗がゼロになる。しかし、抵抗値が消失したのか、あるいは極めて小さくなったのかを判別するのは抵抗測定法の感度に依存するため難しい。そこで、超伝導体で作製したリングに流れる電流から発生する磁場を観測する実験が行われた<sup>[15]</sup>。図 1.3 に実験の概要図を示す。リングの中心軸と平行に磁場を加えた状態でリングを冷却し超伝導状態にした後、リングにかけていた磁場を 0 にすると、磁場の変化によりリングに誘導電流が流れる。この誘導電流が減衰することなく流れ続けることから、抵抗が完全に消失し、永久電流が流れていることが確認されている。

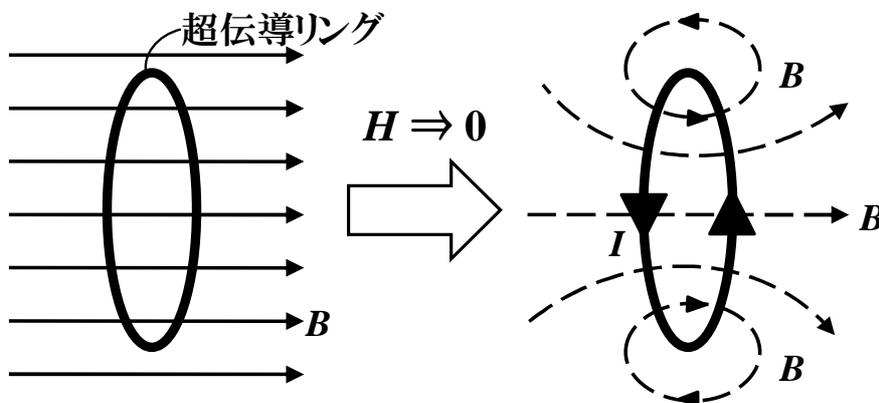


図 1.3 永久電流測定の実験図

超伝導体には流すことのできる電流に上限があり、上限の電流を臨界電流  $I_c$ (critical current)、そのときの電流密度を臨界電流密度  $J_c$ (critical current density) と呼ぶ。 $I_c$ 以上の電流を流すと超伝導状態は破壊され常伝導状態となる。

BCS 理論によれば、 $T_c$ 以下の超伝導状態において、電気伝導の媒体となる 2 つの電子間にフォノンを媒介とした引力が働き、2 つの電子が一对(Cooper 対) となって運動する。図 1.4 に Cooper 対形成原理の模式図を示す。図 1.4(a)に示すように、格子中に存在するある電子と格子の間には電気的な引力が働き、格子は青矢印で示すように電子に向かい引き付けられる。その電子が移動すると図 1.4(b)に赤のグラデーションで示すように、引き付けられた格子により相対的に正に偏った領域が生じる。格子に比べ質量の極めて小さな電子は、格子が元の位置に戻る前に正に偏った領域から引力  $f$  を受け引き付けられる。この時、格子

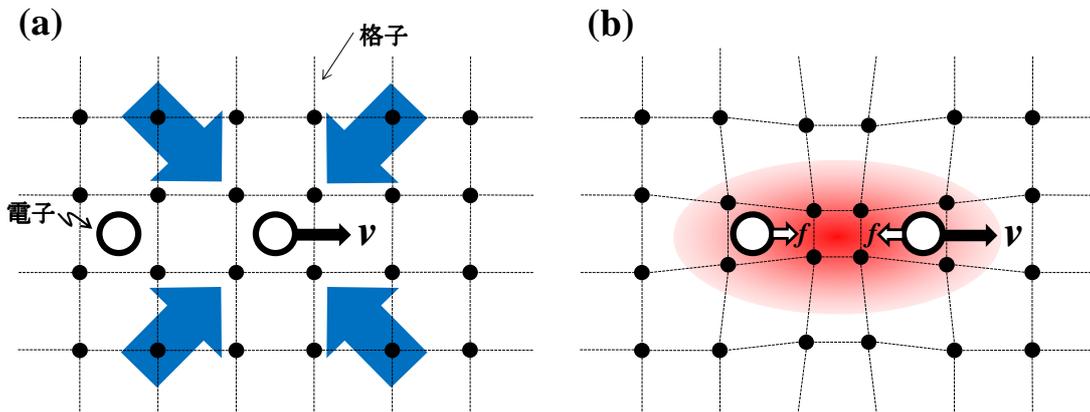


図 1.4 Cooper 対形成原理の模式図

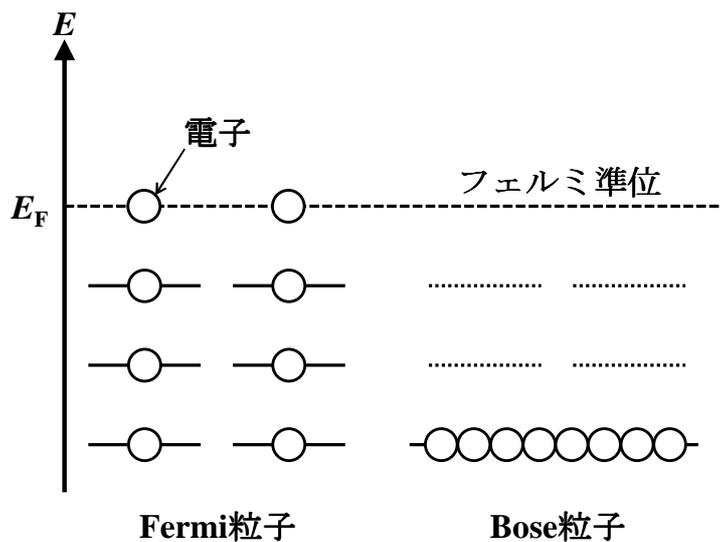


図 1.5 Fermi 粒子と Bose 粒子のエネルギー準位の分布

を引き付けた電子の後方に存在する電子も引き付けられ、2つの電子間にあたかも引力が働いている状態となり、対(Cooper 対)が形成される。Cooper 対は通常の電子のような Fermi 粒子ではなく、パウリの排他原理が適用されない Bose 粒子として振る舞う。そのため図 1.5 に示すエネルギー準位の模式図のように、フェルミ準位近傍の電気伝導に寄与する電子が全てそれらの最低準位に凝縮(Bose-Einstein 凝縮)し、励起等を必要とせずエネルギー損失無く運動可能となる。この Bose-Einstein 凝縮により電気抵抗がゼロとなる。

### 1.2.2 完全反磁性 (マイスナー効果)

1933年に Meissner と Ochsenfeld が超伝導体の磁氣的性質について実験を行ったところ、弱い磁場中で超伝導体の内部から磁束が完全に排除される性質を発見した<sup>[16]</sup>。この性質が完全反磁性であり、発見者の名前からマイスナー効果と呼ばれている。図 1.6 に完全導電体と超伝導体の磁場に対する振る舞いを示す。完全導電体は内部の磁場の状態を常に保とうとする。ここで、ある温度  $T_c$  以下で完全導電体に転移すると仮定すると、図 1.6(a-1)のように  $T_c$  以上で磁場を加え、

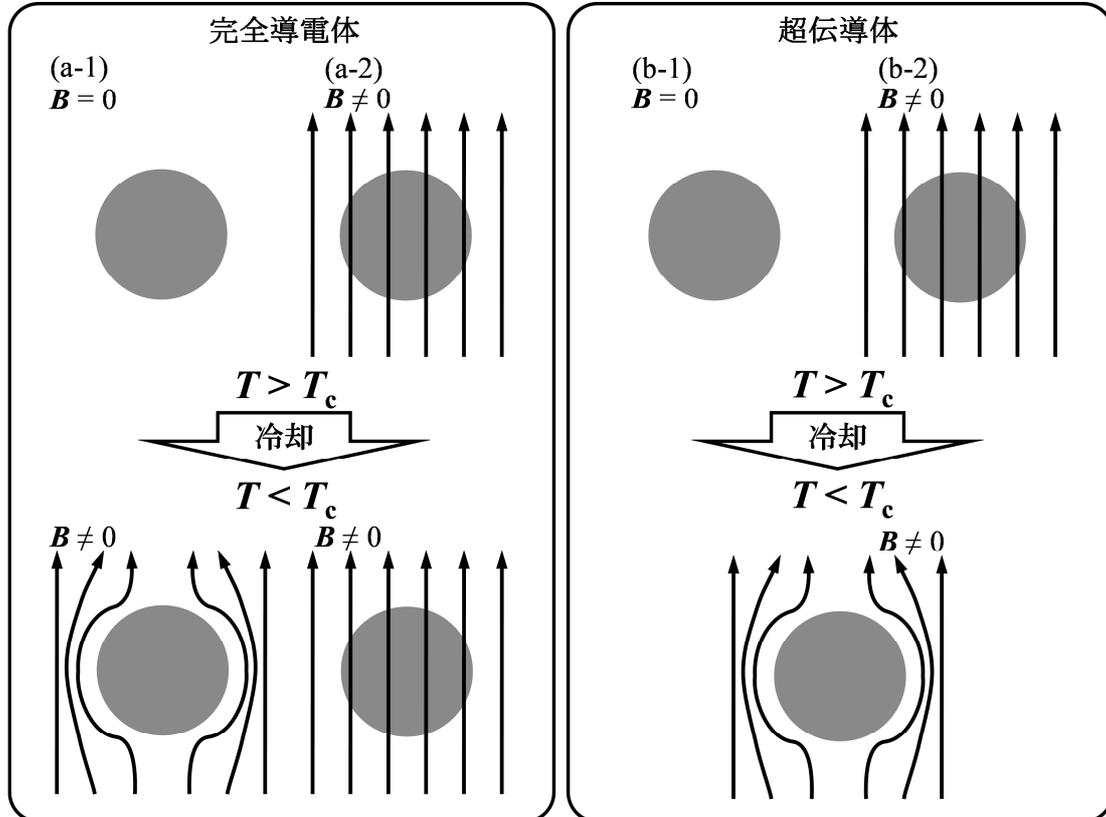


図 1.6 完全導電体と超伝導体の磁場に対する振る舞い

$T_c$  以下に冷却し完全導電体となった場合、内部の磁場は保存される。また、図 1.6(a-1)のように  $T_c$  以下の完全導電体の状態に磁場を加えた場合、内部に磁場は侵入することが出来ない(図 1.6(a-1))。これに対して超伝導体は  $T_c$  以上で磁場を加え、冷却し超伝導状態とした場合(図 1.6(b-2))も、 $T_c$  以下の超伝導状態に磁場を加えた場合(図 1.6(b-1))も共に磁場は試料内部から排除される。

完全導電体と超伝導体の電気抵抗は 0 であるから、抵抗率  $\rho = 0$  となる。ここで、電界と電流の関係は、

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad (1.1)$$

であるから、 $\mathbf{E} = 0$  となる。この結果を電磁誘導の法則に代入すると、

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.2)$$

となり、磁束密度  $\mathbf{B} =$  一定であり、0 とは限らない。よってマイスナー効果は完全導電性によるものではなく、超伝導体に特有の性質と言える。

F. London と H. London の兄弟は、電磁気学的にこのマイスナー効果を説明するために、超伝導に寄与している電子の数密度を  $n_s$ 、電荷を  $e$ 、速度を  $v_s$ 、質量を  $m$  とおき、 $\mathbf{J} = -n_s e v_s$  と表し、電場  $\mathbf{E}$  による電子の自由加速の式

$$m \left( \frac{dv_s}{dt} \right) = -e \mathbf{E} \quad (1.3)$$

と(1.2)式を組み合わせることで、(1.2)式を

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \nabla \times \left( \frac{m}{n_s e^2} \mathbf{J} \right) + \mathbf{B} \right] = 0 \quad (1.4)$$

と書き換えた。ここで [ ]内の時間変化が無いとするだけであれば、(1.2)式から得られる結果と同様であるが、London らは超伝導現象では、[ ]内の時間変化が無いだけでなく、[ ]内自体がゼロとなると仮定し、

$$\mathbf{B} = -\nabla \times \left( \frac{m}{n_s e^2} \mathbf{J} \right) \quad (1.5)$$

が実現していると考えた。ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を使って磁束密度を

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.6)$$

と書き換えると、(1.5)式は

$$\frac{m}{n_s e^2} \mathbf{J} + \mathbf{A} = \nabla \chi \quad (1.7)$$

と変形できる。 $\nabla\chi = 0$  となる場合をロンドンゲージと呼び(1.7)式は

$$\frac{m}{n_s e^2} \mathbf{J} + \mathbf{A} = 0 \quad (1.8)$$

となる。(1.5)式または(1.8)式をロンドン方程式と呼ぶ。(1.8)式を書き換えれば

$$n_s (m\mathbf{v}_s + e\mathbf{A}) = 0 \quad (1.9)$$

となり、電流担体の正準運動量が常にゼロに保たれていることを意味する。つまり、超伝導電子の運動が外力無しに運動可能であることを示している。

### 1.2.3 磁束の量子化

超伝導体は、その磁氣的性質の違いから第1種超伝導体と第2種超伝導体に分けられる。第1種、第2種超伝導体の磁化  $M$  と磁場  $H$  の関係を図 1.7 に示す。第1種超伝導体は磁場を 0 から増加させていくと臨界磁場  $H_c$  までは完全反磁性であるマイスナー状態であるが、 $H_c$  を超えると超伝導体内部に磁束が侵入し超伝導状態が破壊され常伝導となる。一方、第2種超伝導体は下部臨界磁場  $H_{c1}$  まではマイスナー状態が持続する。 $H_{c1}$  から上部臨界磁場  $H_{c2}$  の間では一部が常伝導状態となって磁束の侵入を許すが、その他の部分は超伝導状態を保ったままである。この状態を渦糸(vortex)状態または混合(mixed)状態と呼ぶ。そして磁場が  $H_{c2}$  に達すると、第1種超伝導体同様に超伝導状態が破壊され常伝導状態となる。このとき超伝導体に入力する磁束は量子化されており<sup>[17, 18]</sup>、量子化磁束は、

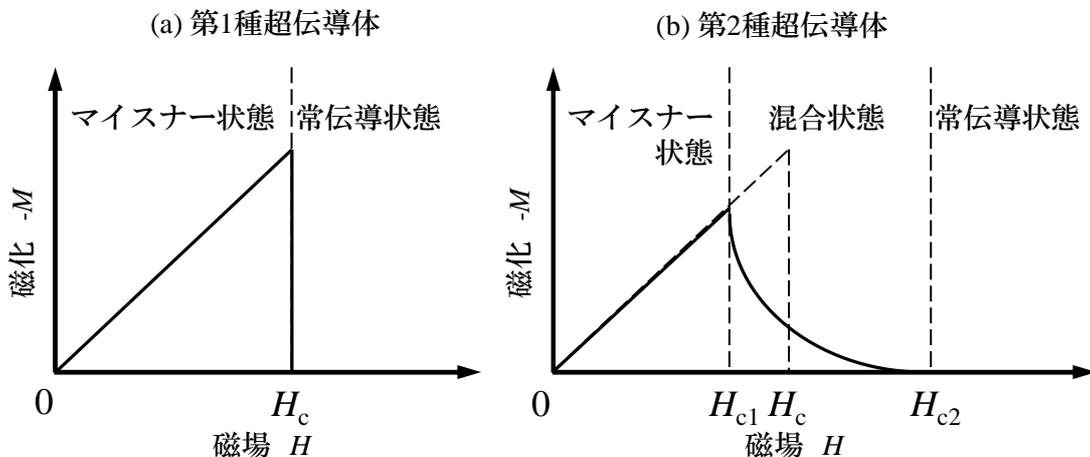


図 1.7 超伝導体における磁化  $M$  と磁場  $H$  の関係

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (1.10)$$

である。ここで  $h$  はプランク定数、 $c$  は真空での光速、 $e$  は電気素量である。

図 1.8 に超伝導体内部における量子化磁束の断面構造<sup>[19]</sup>を示す。図中において  $B$  は磁束密度、 $|\Psi|$  は超伝導のオーダーパラメータである。図 1.8 において量子化磁束は孤立しており、オーダーパラメータは他の量子化磁束の干渉を受けていないことが前提として描かれている。図に示したように、量子化磁束は半径が磁場侵入長  $\lambda$  程度の広がりを持って超伝導体内部に存在している。量子化磁束の中心に向かうにつれオーダーパラメータは減少し、中心からコヒーレンス長  $\xi$  程度の半径を持つ常伝導核(渦糸芯: vortex core)が存在する。この領域のまわりに超伝導電流が渦状に流れている。以上の構造を渦糸(vortex)という。先に述べた

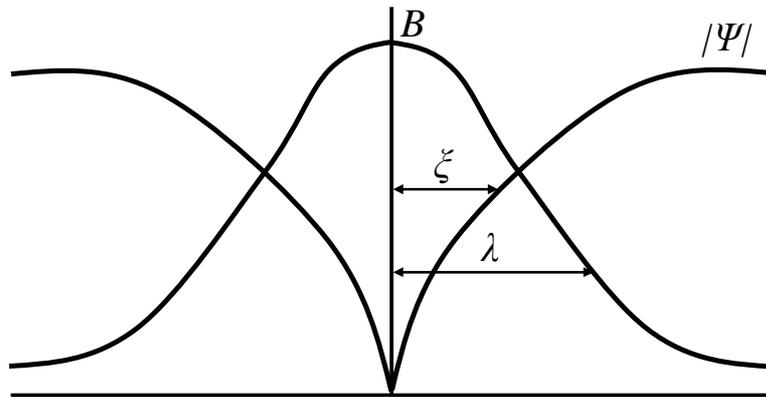


図 1.8 量子化磁束の構造

表 1.1 第 2 種超伝導体の諸物性<sup>[20, 21]</sup>

material	$T_c$ [K]	$\mu_0 H_{c1}$ [T]	$\mu_0 H_{c2}$ [T]	$\xi$ [nm]	$\lambda$ [nm]
Nb	9.25	0.06	0.4	39	31.5
Nb-Ti	10.4	0.015	12	5.2	210
Nb <sub>3</sub> Sn	18	0.01	29	~3	170
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> ( $\delta \sim 0$ )	93	0.025 ( $//ab$ )	350 ( $//ab$ )	2.1 ( $\xi_{ab}$ )	141.5 ( $\lambda_{ab}$ )
		0.085 ( $//c$ )	72 ( $//c$ )	0.4 ( $\xi_c$ )	>700 ( $\lambda_c$ )
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	85	0.085 ( $//c$ )	533 ( $//ab$ )	3.8 ( $\xi_{ab}$ )	300 ( $\lambda_{ab}$ )
			22 ( $//c$ )	0.17 ( $\xi_c$ )	10 <sup>5</sup> ( $\lambda_c$ )

注: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  や Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> は結晶構造に依存する異方性を持つため、異方性のある値については添え字で結晶軸方位を示した。同様に、磁氣的異方性のある値は ( ) 内に磁場の印加方向を示している。

第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体の違いは、 $\lambda$  と  $\xi$  の比によって表される Ginzburg-Landau(G-L)パラメータ

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.11)$$

によって、 $\kappa$  が  $1/\sqrt{2}$  より小さいとき第 1 種超伝導体、大きいとき第 2 種超伝導体に分類される。表 1.1 に代表的な第 2 種超伝導体の諸物性を示す<sup>[20, 21]</sup>。Nb や Nb-Ti、Nb<sub>3</sub>Sn 等の金属系超伝導体と比較し、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  や Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等の銅酸化物系超伝導体は、 $H_{c2}$  つまりは超伝導状態を維持可能な磁場の上限値が非常に高く、高磁場応用に適している。

#### 1.2.4 Josephson 効果

図 1.9 に Josephson 接合の概略図を示す。2 つの超伝導体の間に薄い絶縁層を挟んだとき、電位差が 0 であっても 2 つの超伝導体の間をクーパー対によるトンネル電流(Josephson 電流)が流れる<sup>[22]</sup>。これを直流 Josephson 効果と呼ぶ。この電流は、2 つの超伝導体中におけるクーパー対の位相差に依存し、それぞれの位相が  $\theta_1, \theta_2$  であるとき、トンネル電流は

$$J = J_0 \sin(\theta_1 - \theta_2) \quad (1.12)$$

となる。

また、2 つの超伝導体間に電位差を与えると、 $\hbar\omega = 2eE$  を満たす周波数  $\omega$  で Josephson 電流は振動する。これを交流 Josephson 効果という。図 1.10 にジョセフソン効果の電流-電圧特性を示す。図に示すようなヒステリシスを持つ非線形な電流電圧特性はピコ秒(ps)のオーダーでスイッチング可能で、低電力かつ高速なデジタルデバイスへの応用が期待されている。

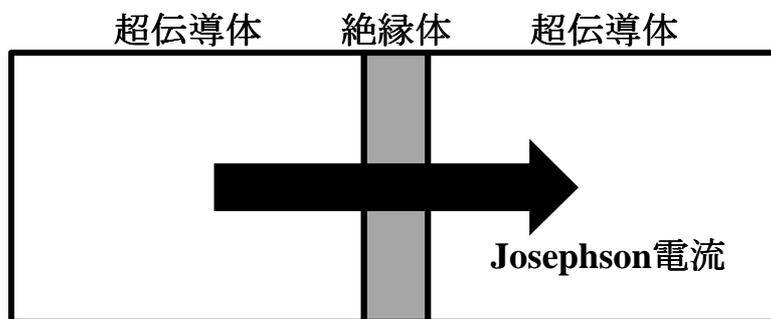


図 1.9 Josephson 接合の概略図

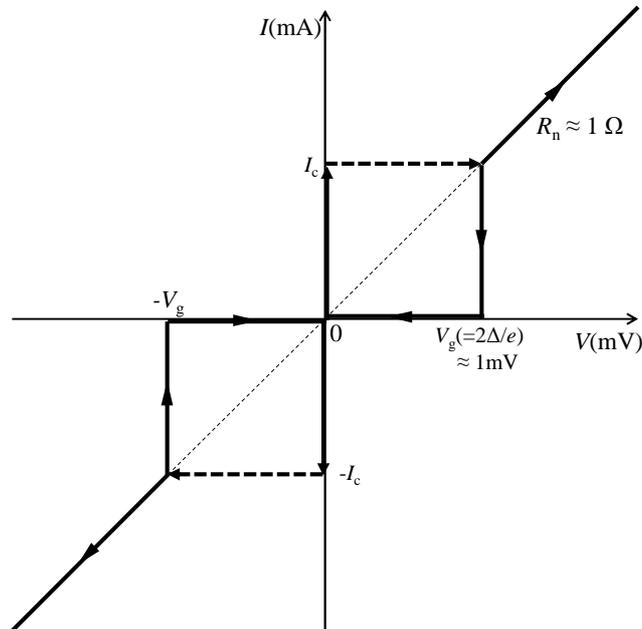


図 1.10 Josephson 効果の電流-電圧特性

### 1.3 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 高温超伝導体の結晶構造と超伝導特性

本節では本研究で使用する REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO: RE = Rare Earth)高温超伝導体の結晶構造と超伝導特性について述べる。1章1節で述べた YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)を含む REBCO は安価な液体窒素沸点(77.3 K)下における超伝導特性が高く、実用化に最も期待されている超伝導材料である。

#### 1.3.1 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の結晶構造

図 1.11 にペロブスカイト構造を示す。ペロブスカイト構造の代表的な物質としては強誘電物質の BaTiO<sub>3</sub> が挙げられる<sup>[23]</sup>。基本的には立方晶の単位格子を持ち、各頂点に金属元素 R、体心に金属元素 M が配置し、M を中心として酸素が各面心に配置している。M を中心とし酸素で形成される八面体は、R との相互作用で歪みやすく、斜方晶や正方晶に相転移する物質が多く存在する。この結晶構造の変化に起因して、常磁性-強磁性相転移などの物性の変化が生じる。また、元素の一部が不純物と置換した固溶体を形成しやすく、置換量に依存して金属-絶縁体間の相転移が生じる SrRu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 等も知られている<sup>[24]</sup>。このようにペロブスカイト構造は材料工学の観点から非常に興味深い結晶構造である。

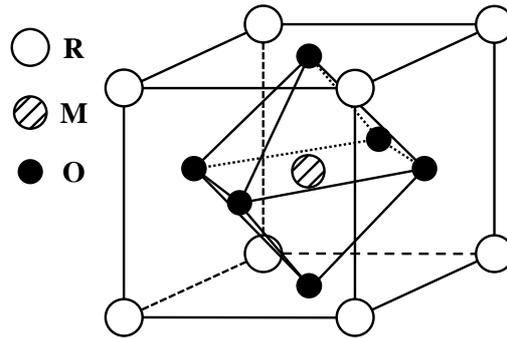


図 1.11 ペロブスカイト構造

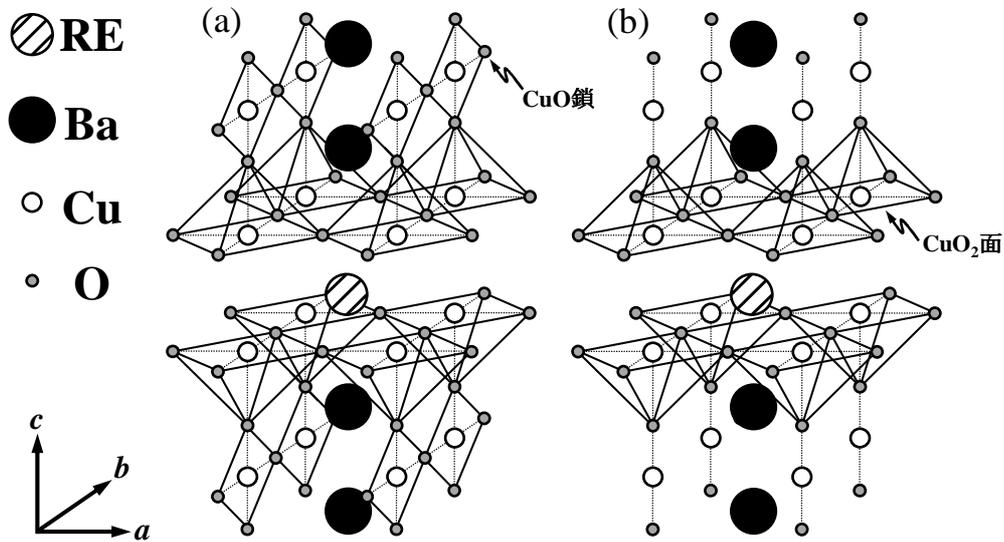


図 1.12  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の結晶構造<sup>[25]</sup>

(a) 斜方晶系  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

(b) 正方晶系  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

図 1.12(a)、(b)に  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (REBCO) の結晶構造を示す<sup>[25]</sup>。REBCO の結晶構造は酸素欠損型層状ペロブスカイト構造と呼ばれ、 $c$  軸方向にペロブスカイト構造が 3 段積み上がった構造であり、図 1.11 の M に対応する原子が、Ba-RE-Ba の順で配列している。また、RE を含むペロブスカイト構造の  $c/2$  面上の酸素が全て欠落しており、超伝導電流は RE を挟む  $\text{CuO}_5$  の四角錐構造の底面にある  $\text{CuO}_2$  面を主に流れる。この 2 層の  $\text{CuO}_2$  面をまとめて「超伝導層」と呼ぶ。一方、 $\text{CuO}$  鎖とその上下に位置する 2 層の BaO 面は「ブロッキング層」または「絶縁層」と呼ばれ、 $\text{CuO}_2$  面間の相互作用を遮蔽する役割を果たす。この結晶構造に起因して、この系は電氣的異方性が強い性質を持つ。

図 1.13(a)、(b)に本研究で使用する REBCO 材料である  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (SmBCO)

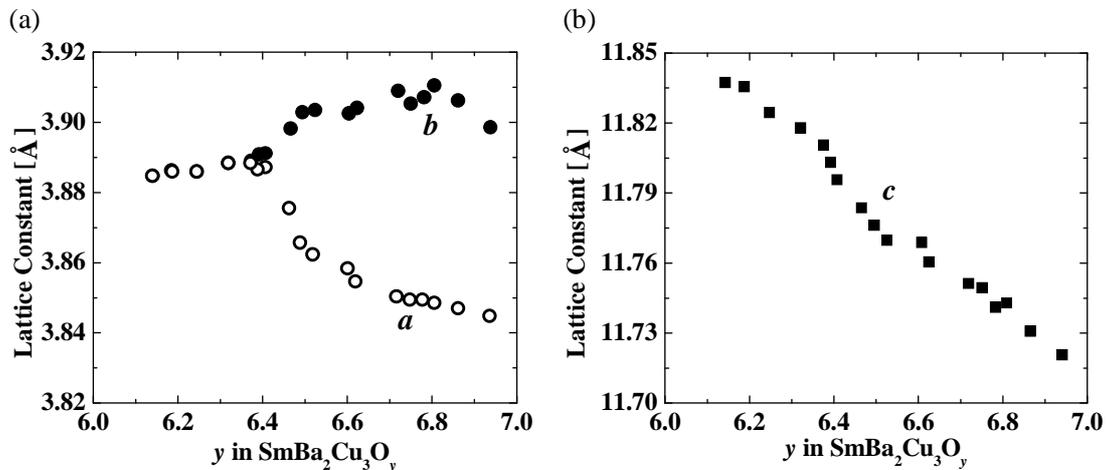


図 1.13  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  における酸素量  $y$  に伴う格子定数の変化<sup>[26]</sup>

(a)  $a, b$  軸 (b)  $c$  軸

の酸素量  $y$  に伴う格子定数の変化を示す<sup>[26]</sup>。(a)において、 $y$  が減少するのに伴い  $a$  軸長は長く  $b$  軸長は短くなり、 $y = 6.36$  程度で等しくなる。この時、結晶構造が斜方晶から正方晶に転移する。また、(b)において  $y = 6$  で  $11.84 \text{ \AA}$  程度であった  $c$  軸長が  $y = 7$  付近では  $11.72 \text{ \AA}$  となり、 $y$  が増加するに従い  $c$  軸長が短くなるのがわかる。これは  $b$  軸方向の  $\text{CuO}$  鎖に入った酸素によって上下の  $\text{BaO}$  面が引き合うためである。REBCO の超伝導特性は、この酸素量及び格子定数に対し非常に敏感に変化する。詳細は次項で述べる。

REBCO の格子定数や超伝導特性は酸素量だけでなく、用いる RE 元素によっても大きく異なる。表 1.2 に様々な REBCO の各種物性値を示す<sup>[27]</sup>。各元素のイオン半径は配位数によって異なるが、ここでは全て配位数が 8 の場合の半径である。酸素量  $y$  は各物質の最適温度・時間で  $\text{O}_2$  アニールを行った後の値であり、格子定数及び  $T_c$  はそれぞれの酸素量  $y$  の時の値である。RE<sup>3+</sup> のイオン半径の増加に伴い全ての格子定数が大きくなり、包晶温度が高くなっていることがわかる。ここで包晶温度とは、REBCO 固相が別の固相( $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ )と液相に分解する温度である。また、 $T_c$  はイオン半径の増加に伴い向上する傾向がある。

### 1.3.2 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導特性

図 1.14 に酸素量  $y$  に対する REBCO のキャリア濃度と  $T_c$  の関係を示す<sup>[28]</sup>。REBCO の  $T_c$  はキャリア濃度に依存し、あるキャリア濃度で極大値をとる。この状態を最適ドープ状態と呼び、最適ドープより少ない状態をアンダードープ状態、多い状態をオーバードープ状態と呼ぶ。REBCO のキャリアは正孔(ホール)

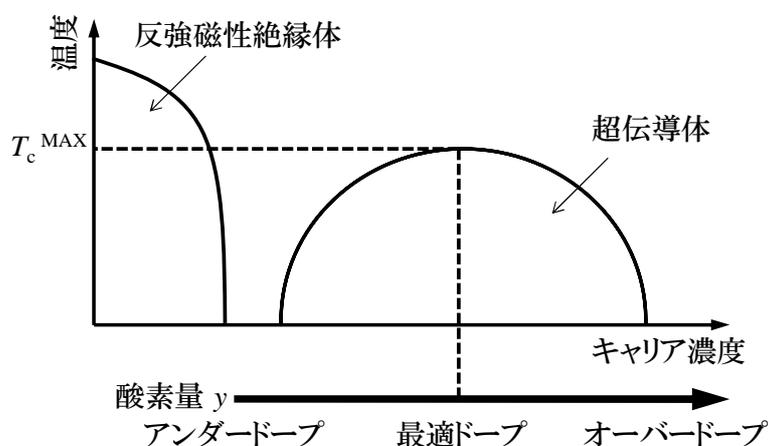
表 1.2 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の各種物性<sup>[27]</sup>

RE	イオン半径 <sup>*1</sup> [Å]	y <sup>*2</sup>	格子定数 <sup>*3</sup>			T <sub>c</sub> [K]	包晶温度 [°C]
			a [Å]	b [Å]	c [Å]		
Yb	0.985	6.71	3.7989	3.8727	11.650	87.0	900
Er	1.004	6.82	3.8153	3.8847	11.659	92.4	970
Ho	1.015	6.71	3.8221	3.8879	11.670	92.9	990
Y	1.019	6.72	3.8237	3.8874	11.657	93.4	1005
Dy	1.027	6.82	3.8284	3.8888	11.668	92.7	1005
Gd	1.053	7.08	3.8397	3.8987	11.703	93.8	1045
Eu	1.066	7.10	3.8448	3.9007	11.704	94.9	1050
Sm	1.079	7.11	3.8550	3.8990	11.721	93.5	1060
Nd	1.109	7.16	3.8546	3.9142	11.736	95.3	1086
La	1.16		3.8562	3.9057	11.783		1073

<sup>\*1</sup> イオン半径: 配位数 8

<sup>\*2</sup> y: 酸素量(各物質の最適温度・時間で O<sub>2</sub> アニール後)

<sup>\*3</sup> 格子定数: 酸素量が表中 y の場合の値

図 1.14 REBCO の酸素量 y 及びキャリア濃度に対する T<sub>c</sub> の変化<sup>[28]</sup>

であり、ホール濃度は酸素量で制御することができる。図 1.15 に SmBCO の酸素量 y に対する T<sub>c</sub> の変化を示す<sup>[26]</sup>。表 1.2 においても示されたように、SmBCO の T<sub>c</sub> は y=7 近傍で 93 K 程度と最高値を示し、y の減少に伴って T<sub>c</sub> が低下する。y=6.5 において T<sub>c</sub> は 20 K 程度まで低下し、それ以下の酸素量では超伝導転移が確認できなくなる。図 1.13 及び図 1.15 で示した酸素量 y に対する格子定数及び T<sub>c</sub> の変化は、REBCO の RE 元素によらず同様の傾向を示す。

1.3.1 項で述べようように、REBCO の結晶構造の基礎となるペロブスカイト構造で

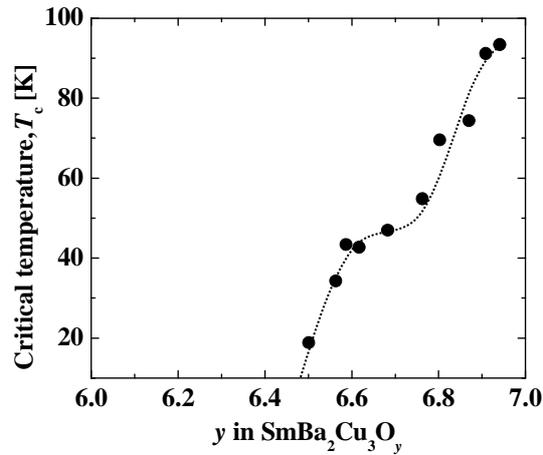


図 1.15 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>における酸素量  $y$  に伴う  $T_c$  [26]

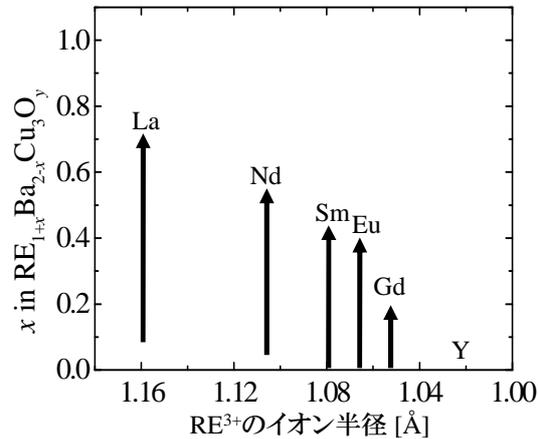


図 1.16 RE<sup>3+</sup>のイオン半径に対する固溶限界 [27]

は、元素の置換により固溶体を形成することや置換により物性が変化することが知られている。REBCO においても RE<sup>3+</sup>と Ba<sup>2+</sup>の置換による固溶体の形成で超伝導特性が変化することが知られている。図 1.16 に RE<sup>3+</sup>のイオン半径に対する固溶限界を示す [27]。REBCO において、RE<sup>3+</sup>と Ba<sup>2+</sup>のイオン半径が近い場合に RE<sup>3+</sup>イオンが Ba<sup>2+</sup>サイトへ置換し RE<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の置換型固溶体を形成する。Ba<sup>2+</sup>のイオン半径は 0.143 nm で、図 1.16 から Ba<sup>2+</sup>に RE<sup>3+</sup>イオン半径に近いほど固溶限界が大きいことがわかる。本研究で用いる Sm のイオン半径は 1.08 Å 程度であり、固溶限界は 0.45 程度である。この RE/Ba 置換によって、格子定数や  $T_c$  に変化が生じる。

図 1.17(a)、(b)に SmBCO バルク体の Sm/Ba 置換による  $T_c$  及び格子定数の変化をそれぞれ示す [29]。図 1.17(a)から、Sm/Ba 置換量の増加に伴い  $T_c$  が低下している事がわかる。  $x < 0.1$  において  $T_c$  が 90K 以上であるのに対し、  $x \approx 0.3$  では 30K

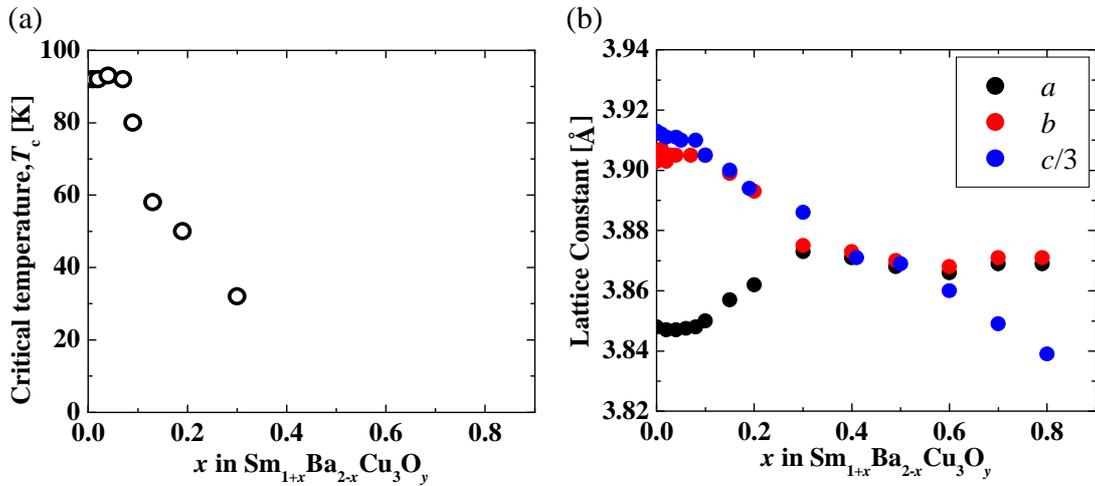


図 1.17  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  における Sm/Ba 置換量  $x$  に対する (a)  $T_c$  と (b) 格子定数<sup>[29]</sup>

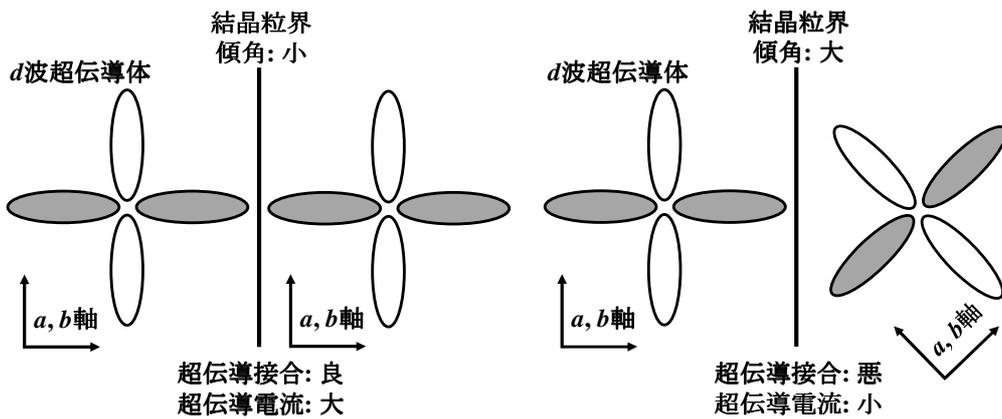


図 1.18  $c$  軸配向した RE 系超伝導線材の結晶粒界における超伝導接合状況

にまで低下している。また、図 1.17(b)では Sm/Ba 置換量の増加に伴い  $a$  軸長が長くなり、 $b$  軸長と  $c$  軸長が短くなっている事がわかる。さらに  $x \approx 0.3$  において  $a$  軸長と  $b$  軸長が等しくなり、結晶は斜方晶系から正方晶系に変化することがわかる。

前項で述べたように、REBCO はその結晶構造に起因する電氣的異方性を持つ。特徴としては、 $ab$  面方向の  $J_c$  が  $c$  軸方向の  $J_c$  に比べて大きいことや、 $ab$  面内で  $a$  軸や  $b$  軸が傾いて接した結晶粒界において、 $J_c$  が粒界傾角の増加とともに減少することなどが挙げられる。前者については、超伝導電流に寄与するキャリアの大半が  $ab$  面方向に広がる  $\text{CuO}_2$  平面に存在するためである。図 1.18 に  $c$  軸配向した RE 系超伝導線材の結晶粒界における超伝導の接合状況を示す<sup>[30]</sup>。REBCO 超伝導体におけるクーパー対の波動関数は、異方性を持つ  $d$  波対称性によって表される。 $ab$  面内の結晶粒界において  $J_c$  が減少する要因は、この  $d$  波状

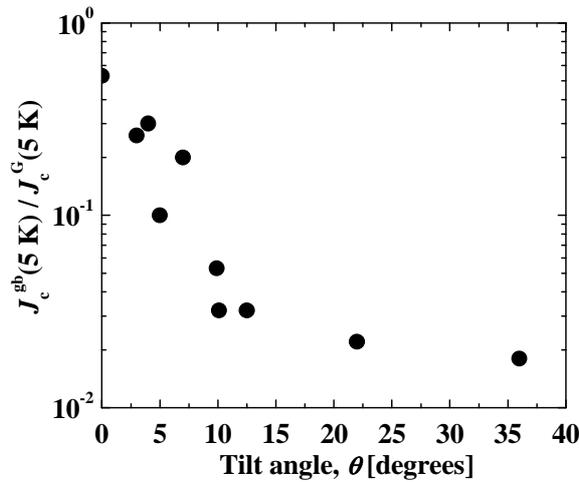


図 1.19 YBCO 薄膜における粒内の  $J_c$  で規格化した粒界の  $J_c$  の粒界傾角依存性<sup>[31]</sup>

態が結晶方位の傾きに伴って回転することで、弱結合となり、超伝導電流が流れにくくなることが一因とされている。また、粒界に絶縁性の析出物が偏析することも  $J_c$  の低下に寄与している。実験的な値としては図 1.19 に示すように、YBCO の結晶粒界傾角が  $5^\circ$  以上に傾くと  $J_c$  が著しく低下することが D. Dimos らによって報告されている<sup>[31]</sup>。

## 1.4 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 高温超伝導体の磁氣的性質

電気抵抗ゼロで直流電流を流すことができる超伝導体であるが、これまで述べたように流すことができる電流には上限値である臨界電流密度  $J_c$  が存在する。高温超伝導体である REBCO において  $J_c$  を決定する機構には、前節で述べた結晶粒界における弱結合のほかに、 $T_c$  近傍の高温下における磁束線の熱活性化運動(磁束クリープ)や磁束ピンニングなどが挙げられる。そこで、本節では磁束ピンニング機構及び磁束クリープ、ピンニングセンターの種類、不可逆磁場などの REBCO の磁氣的性質について述べる。

### 1.4.1 磁束ピンニング機構

REBCO は第 2 種超伝導体であり、磁場中では超伝導体内に磁束が侵入し一部が常伝導状態である混合状態となる。図 1.20 に混合状態にある第 2 種超伝導体の模式図を示す。このとき、電流密度を  $J$ 、磁場を  $B$  とすると、超伝導体を貫く

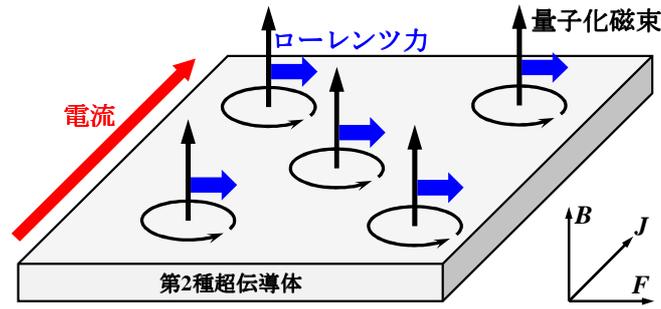


図 1.20 混合状態にある第 2 種超伝導体の模式図

量子化磁束が電流から受けるローレンツ力は、

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (1.13)$$

となる。このローレンツ力によって量子化磁束が速度  $\mathbf{v}$  で運動すると、電磁誘導の法則から、

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v} \quad (1.14)$$

と表される電場  $\mathbf{E}$  が発生し、ジュール損失が生じる。この損失の発生は量子化磁束を固定することで防ぐことができる。量子化磁束を固定する作用を磁束ピンニングと言い、ピンニングする部分をピンニングセンター(PC: Pinning Center)と呼ぶ。ピンニングセンターの多くは常伝導状態であり、転位や常伝導析出物、結晶粒界などが挙げられる。詳細は本節 3 項で述べる。

ピンニングセンター 1 つあたりの磁束ピンニング力を要素的ピン力  $f_p$  と呼び、単位体積当たりのピンニング力を巨視的ピン力密度  $F_p$  と呼ぶ。単位体積当たりのピンニングセンターの個数を  $n$  とすると、 $F_p$  と  $f_p$  の関係は

$$F_p = f_p \times n \quad (1.15)$$

と表されるが、実際のピン力密度はピンニングセンターの形状や分布にも大きく影響されるため、(1.15)式よりも複雑になる。単位体積当たりの量子化磁束及びピンニングセンターに注目すると  $\mathbf{B} \perp \mathbf{I}$  のとき、ローレンツ力が  $F_p$  を超えなければ量子化磁束は運動できず、 $\mathbf{E} = 0$  の状態が保たれる。よって  $J_c$  は

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.16)$$

で与えられ、電流密度  $J$  がこの値を超えると磁束フロー(フラックスフロー: flux flow)が発生し電場が生じる。

磁束ピンニングは磁束の侵入によって生じる常伝導状態と超伝導状態のエネ

ルギー差に起因する現象である。単位体積当たりにおける常伝導状態と超伝導状態の自由エネルギーの差は凝縮エネルギー密度と呼ばれ、 $(1/2)\mu_0 H_c^2$  と表される。超伝導領域に磁束が侵入した場合、図 1.8 に示したように、量子化磁束の中心から半径  $\xi$  程度の大きさを持つ常伝導領域が生じる。この常伝導領域では磁束の侵入していない周囲の超伝導領域と比較し、凝縮エネルギー密度の分だけ自由エネルギーが高くなる。つまり、超伝導状態の中に常伝導領域であるピンニングセンターが存在する場合、量子化磁束は超伝導領域を破壊せず自由エネルギーを低く保つことの可能なピンニングセンターに優先的に侵入する。

図 1.21 に量子化磁束がピンニングセンターを通る場合と通らない場合を模式的に示す。ここでピンニングセンターのサイズは常伝導核  $2\xi$  よりも大きく、量子化磁束の長さ方向に  $l$  の長さを持つと仮定する。ピンニングセンターを通過する(b)の場合、(a)と比較して  $\pi\xi^2 l$  の体積だけ超伝導状態を破壊せず、両者の間には  $U \approx (\pi/2)\mu_0 H_c^2 \xi^2 l$  のエネルギー差が生じ、(b)がより安定である。このエネルギー差がピンポテンシャル(ピンニングエネルギー) $U_0$ に相当し、常伝導核の直径である  $2\xi$  の変位で生じるため、このピンニングセンターが量子化磁束に対して及ぼす要素的ピン力  $f_p$  は、

$$f_p = \frac{dU_0}{dx} \approx \frac{U_0}{2\xi} = \frac{\pi}{4} \mu_0 H_c^2 \xi l \quad (1.17)$$

となる。ただし、上式では隣り合う量子化磁束の間隔が十分に広く、オーダーパラメータが干渉しない場合である。高磁場下つまり高磁束密度下では、量子化磁束間のオーダーパラメータが干渉し合うため凝縮エネルギー密度が低下し、要素的ピン力が小さくなる。この干渉に対する補正項は  $(1-B/B_c)$  で与えられる。したがって、図 1.21 に示したピンニングセンターが単位体積当たり  $N_p$  個存在す

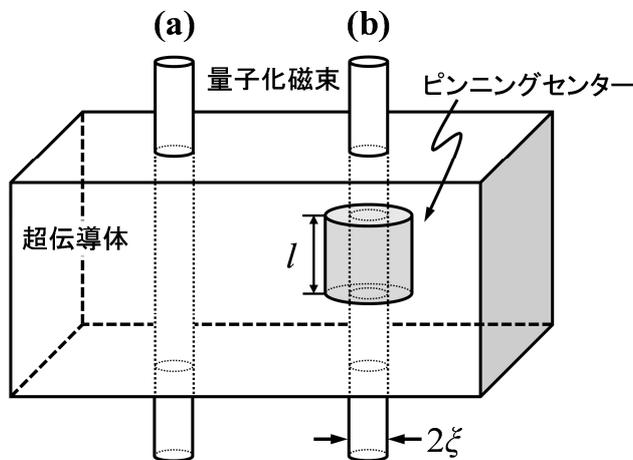


図 1.21 ピンニングセンターを通過する量子化磁束の模式図

る場合、巨視的ピン力密度  $F_p$  は、

$$F_p = \frac{\pi\mu_0 H_c^2 \xi l N_p}{4} \left( 1 - \frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \right) \quad (1.18)$$

と表される。

#### 1.4.2 磁束クリープ

有限温度下では量子化磁束がピン止めされていても、熱活性化運動(熱揺らぎ)のために量子化磁束がピンから外れることがある。これを磁束クリープ(フラックスクリープ: **flux creep**)と呼ぶ。電流密度が  $J_c$  を大きく上回った場合に発生する磁束フローが磁束全体の流れであるのに対し、磁束クリープは個々の量子化磁束または部分的な量子化磁束の集団(磁束バンドル: **flux bundle**)の離散的な流れである。

図 1.22 にピンポテンシャルの空間変化の概念図を示す<sup>[32]</sup>。まず磁束がポテンシャルエネルギー  $U_0$  でピン止めされている(a)の場合、この磁束は熱活性化運動のために単位時間当たり

$$v_{\pm} = v_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (1.19)$$

の確率である安定位置から他の安定位置に飛び移る。ここで  $v_0$  は磁束が単位時間あたりにポテンシャル障壁を飛び越えようとする回数、 $k_B$  はボルツマン定数である。このホッピング確率は磁束にローレンツ力等の駆動力が働かない限り等方的である。次に磁束にある程度のローレンツ力が働いている場合を考える。電流の流れる方向が 1 方向であれば、すべての量子化磁束は同方向にローレンツ力を受ける。この場合、図 1.22(b)に示すようにポテンシャルが傾斜していると見なすことができる。ここで  $\Delta W$  は磁束に対してローレンツ力がする仕事であり、

$$\Delta W = JB V_c L \quad (1.20)$$

と表される。ただし、磁束は有効体積  $V_c$  の磁束の集まり(磁束バンドル)を形成し、それが一体となって距離  $L$  を動くとした。この時、 $x$  が正の方向に磁束クリープは生じやすくなり、磁束クリープによる量子化磁束の運動で電場が発生しやすくなる。さらに電流が増加し、 $J$  が  $J_c$  に達した場合、図 1.22(c)に示すように  $\Delta W$  が  $U_0$  と等しくなる。この状態ではポテンシャル障壁が消失し、ピン止めされることのない量子化磁束は一方向に連続的に流れ始める。この状態が磁束フ

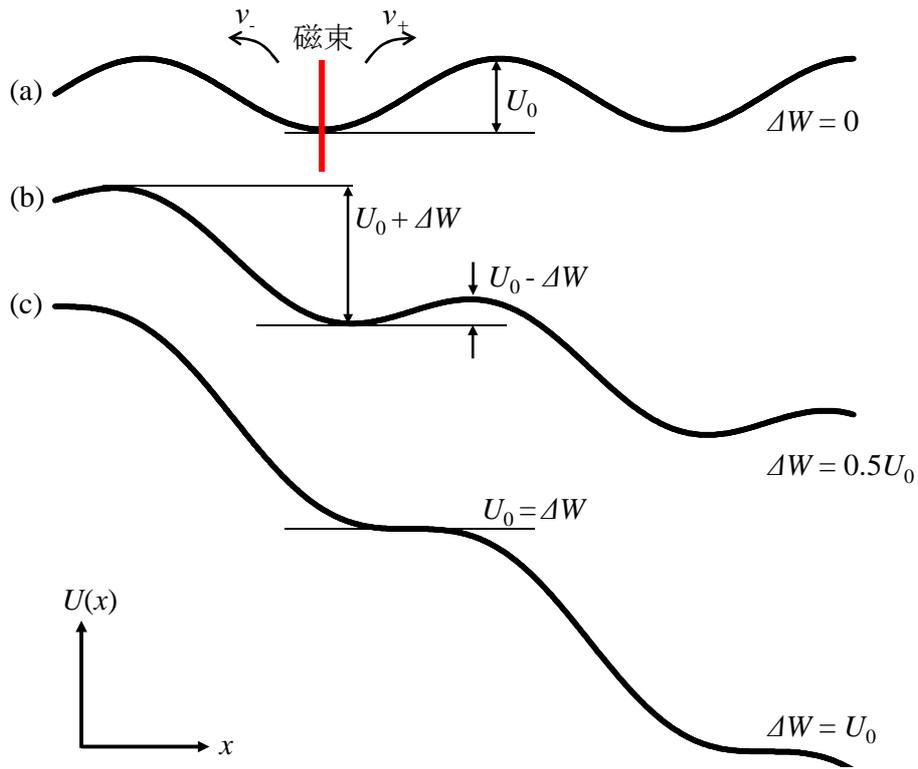


図 1.22 ピンポテンシャルの空間変化

- (a) ポテンシャルに傾斜がない場合
- (b) ピンポテンシャルの 1/2 傾いた場合
- (c) ピンポテンシャルの大きさだけ傾いた場合

ローである。

以上から、磁束クリープ及び磁束フローを抑制し、より大きな電流を流すためには、ピンポテンシャル  $U_0$  つまり要素的ピン力の大きなピンニングセンターが有利と考えられる。

### 1.4.3 ピンニングセンターの種類

これまで述べたとおり、REBCO の磁気的特性にはピンニングセンターが大きく寄与する。ピンニングセンターには REBCO 内に存在する粒界や転位などが挙げられるが、現在では磁場中  $J_c$  の向上を目的として人為的にピンニングセンターを導入する研究が進んでいる。この人為的に導入したピンニングセンターを人工ピンニングセンター (APC: Artificial Pinning Center) と呼ぶ。ピンニングセンターはその形状から 0 次元、1 次元、2 次元、3 次元と分類される。図 1.23 にそれぞれの形状図を示す。

## i) 0次元

0次元のピンニングセンターは原子置換などの点欠陥によるピンニングで、その大きさは原子スケールである。しかし、量子化磁束は中心からコヒーレンス長( $\xi$ )程度の大きさの常伝導核をもつため、ピンニングセンターは $\xi$ と同程度のオーダー(nm)である必要がある。よって、0次元PCは有効なピンニングセンターにはなりにくいと考えられる。

## ii) 1次元

1次元のピンニングセンターには螺旋転位や刃状転位などの自然線状結晶欠陥<sup>[33, 34]</sup>や、重イオン照射欠陥<sup>[35, 36]</sup>がある。近年では、 $\text{BaZrO}_3$ (BZO)や $\text{BaSnO}_3$ (BSO)をREBCO内に微量にドーブすることでこれらの物質がナノロッド状に自己組織化することが報告されている<sup>[37, 38]</sup>。螺旋転位や刃状転位などの転位は、結晶成長における核生成頻度に依存するため、その数密度や形状を制御することは困難である。一方、BZOやBSOなどのナノロッドは、パルスレーザ

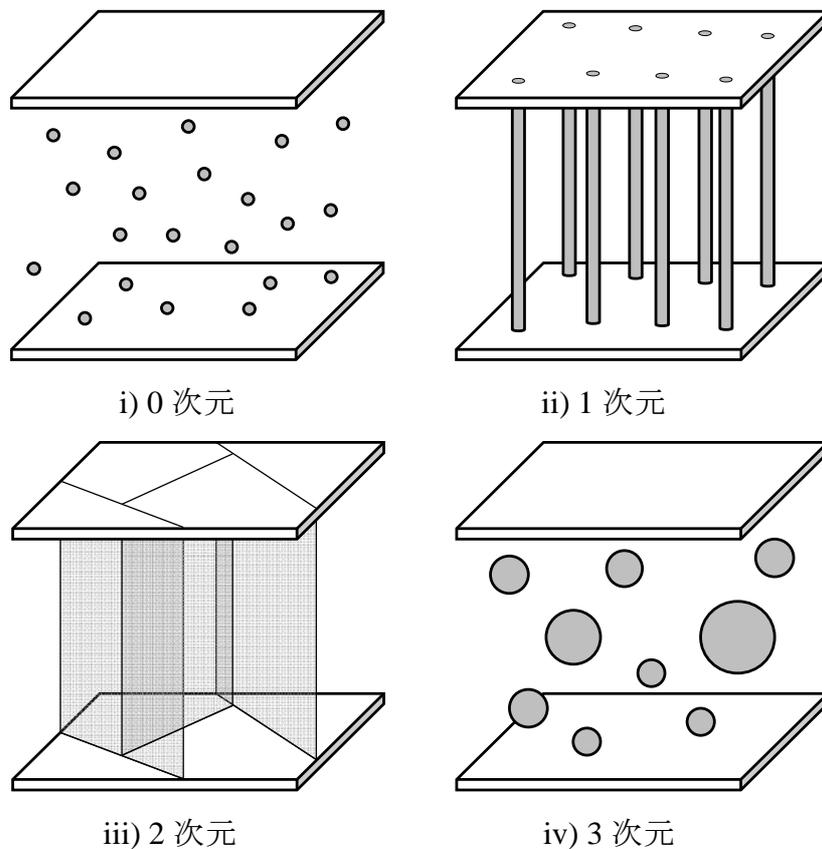


図 1.23 ピンニングセンターの形状図

一蒸着法において REBCO と BSO や BZO の混合ターゲットを用いる事で、REBCO 薄膜中にナノロッドが形成されるという報告<sup>[39]</sup>や、混合ターゲットへのドーピング量や作製基板温度によってナノロッドの数密度や直径が制御できるという報告<sup>[40, 41]</sup>がされている。1次元 PC の中でも REBCO 薄膜の  $c$  軸方向に平行なピンニングセンターは  $c$  軸相関ピンと呼ばれている。

### iii) 2次元

2次元のピンニングセンターは結晶粒界<sup>[42]</sup>や積層欠陥などの面状結晶欠陥であり、その面状結晶欠陥に平行な方向の磁場に対して有効である。1次元 PC に比べ多くの量子化磁束をピンニングできるが、その人工的な制御は困難である。また、面方向と量子化磁束が受けるローレンツ力の方向が平行である場合は、量子化磁束が欠陥に沿って運動可能であるため、磁束の運動を抑制するのではなく促進する働きがあることも知られている。

### iv) 3次元

3次元のピンニングセンターは常伝導析出物<sup>[43]</sup>や RE/Ba 置換<sup>[44]</sup>による弱超伝導領域が考えられる。3次元 PC は全方向の磁場に対して有効であるため、様々な方向から磁場が印加される超伝導マグネットへの応用に期待されているが、その数密度、大きさ、分布の制御は困難である。

## 1.4.4 不可逆磁場

高温超伝導体の中でも特に REBCO は強磁場を発生可能な超伝導マグネットへの応用が期待されている。そのため、自己磁場下(外部からの印加磁場がない状態)の  $J_c$  が高いだけでは不十分であり、強磁場中で高い  $J_c$  を維持することが重要である。不可逆磁場( $B_{irr}$ : irreversibility field)とは、ある温度においてその磁場よりも高磁場では量子化磁束をピンニングできない境界磁場値である。不可逆磁場以上の磁場中では磁束クリープの影響が大きくなるため、わずかに電流が流れるだけで磁束フローのように量子化磁束の運動が活発になり有限のジュール損失が発生する。したがって、不可逆磁場は超伝導体のピンニング力に大きく依存し、不可逆磁場を向上させるためには、ピンニング力の強いピンニングセンターを導入する必要がある。また、不可逆磁場は温度に依存し、低温になるにつれ増加する傾向がある。これまで報告されている不可逆磁場の最高値は、REBCO の応用が期待される 77 K において、 $(Nd_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})Ba_2Cu_3O_y$  バルク体で 15 T 程度<sup>[45]</sup>、BZO ナノロッドが導入された  $(Gd_{0.6}Y_{0.6})Ba_2Cu_{2.3}O_y$  膜や BaHfO<sub>3</sub>(BHO)ナノロッドが導入された SmBCO 薄膜でも 15 T 程度である<sup>[46, 47]</sup>。

### 1.4.5 磁束状態とパンケーキ磁束モデル

金属系超伝導体における磁束の振る舞いは熱力学的理論に基づく Ginzburg-Landau (GL) 方程式によって記述され<sup>[48]</sup>、実際の実験結果とよく一致した解が得られている。しかしながら、高温超伝導体の混合状態における磁束の振る舞いは、同じ第 2 種超伝導体であるにも関わらず金属系超伝導体と比較して非常に複雑である。その原因には、高温超伝導体の大きな異方性と高い  $T_c$  に起因する熱揺らぎが挙げられる。REBCO や  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Bi2212) 等の Bi 系超伝導体は、超伝導電流が流れる  $\text{CuO}_2$  面とキャリア供給の役割を担う絶縁層が  $c$  軸方向に交互に積層した結晶構造を持つ。そのため、超伝導電流のみならず磁束の振る舞いにも 2 次元的な異方性が表れる。各超伝導材料の異方性の強度を示す異方性パラメータ  $\gamma$  は、クーパー対の有効質量を用いて

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \quad (1.20)$$

と表される。 $\gamma$  の値は YBCO では  $\gamma \approx 7$ 、Bi2212 では  $\gamma \approx 150$  であり。REBCO と Bi 系超伝導体は類似した結晶構造を有すが、 $\gamma$  が 2 桁程度異なるため磁束の振る舞いに差異が生じる。

本項では、高温超伝導体における磁気相図及び磁束状態、磁束ガラス-液体相転移、磁束状態の理解に必要なパンケーキ磁束モデルについて述べる。

#### (I) 高温超伝導体の磁気相図及び磁束状態

図 1.24(a) に理想的な第 2 種超伝導体の模式的な磁気相図を示す。ここで「理想的」とは、ピンニングセンターとして働く結晶欠陥や析出物が存在せず、超伝導-常伝導界面の存在しない無限平板であることを意味する。1.2.3 項で述べたように、第 2 種超伝導体は下部臨界磁場  $H_{c1}$  よりも低い磁場中において、超伝導内部への磁場の侵入を許さず完全反磁性を示す。 $H_{c1}$  以上かつ超伝導状態が破壊される上限値である上部臨界磁場  $H_{c2}$  以下の磁場下では、磁場が量子化磁束となって超伝導体内部に侵入する。この状態で電流を流した場合、理想的な第 2 種超伝導体にはピンニングセンターが存在しないため、全ての量子化磁束はローレンツ力の働く方向に磁束フローを起こし有限の抵抗が生じる。つまり、ピンニングセンターの無い第 2 種超伝導体の混合状態では常に  $J_c=0$  となり、相図上に不可逆磁場曲線は存在しない。また、量子化磁束に働く力は各量子化磁束に生じる渦電流間の斥力のみであるため、平衡状態における量子化磁束の配置は

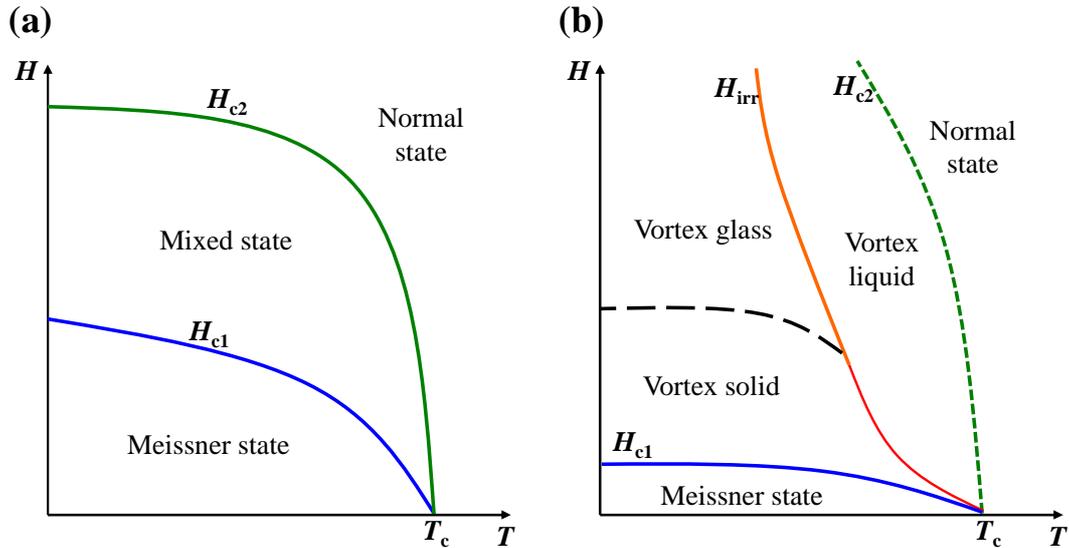


図 1.24 第 2 種超伝導体における磁束状態の磁気相図( $H/c$ )

(a)理想的な第 2 種超伝導体

(b)ピンニングセンターを有する高温超伝導体

最も安定な三角格子(Abrikosov 格子)を形成する。実際の高温超伝導体では欠陥の存在しない試料は存在しないため、このような磁気相図を示すことはほとんどない。

図 1.24(b)にピンニングセンターを有する高温超伝導体の磁気相図を示す<sup>[49]</sup>。磁場は超伝導体の  $c$  軸方向に対し平行( $\text{CuO}_2$  面に垂直)に印加されている。 $H_{c1}$  以上で超伝導体内に侵入した量子化磁束は、量子化磁束の密度がピンニングセンターの密度と比較し極めて小さく、ピンニングセンターの磁束ピン止めによって磁束格子の長距離秩序が乱されない限られた条件下においてのみ Abrikosov 格子を形成する。この状態を磁束固体(vortex solid)相と呼ぶ。磁束固体状態から温度を上昇させると、それぞれの量子化磁束が磁束クリープをおこし、磁束格子が崩れる。この状態を磁束液体(vortex liquid)相と呼び、磁束格子が崩れることを“磁束格子が融解する”と表現する。現実の REBCO 試料の中には粒界や転位、APC などのピンニング力の強いピンニングセンターが導入されていることが多い。Fisher らはこのような場合、量子化磁束は Abrikosov 格子を組むよりも、最寄りのピンニングセンターにトラップされた方がエネルギー的に安定であるため、ピン止め効果と磁束間の相互作用(斥力)によって決定されるランダムな磁束配置の秩序相を提案した<sup>[50]</sup>。この相を磁束ガラス(vortex glass)相と呼ぶ。磁束ガラス相においても温度を上昇させれば、磁束クリープが生じ磁束液体相へ相転移する。磁束固体相やガラス相では磁束がピン止め効果と磁束間相互作用によ

って固定されているのに対し、磁束液体相では磁束クリープにより磁束が運動可能な状態にある。つまり、磁束液体相は  $H_{c2}$  以下の超伝導状態であるにも関わらず  $J_c=0$  である。

## (II) 磁束ガラス-液体相転移

磁束液体相と磁束ガラス相の相転移は、Koch らによって実験的に確認されている<sup>[51]</sup>。図 1.25(a)に一定磁場下において様々な温度で測定した SmBCO 薄膜の電流-電圧( $E$ - $J$ )特性を示す。赤線で示される直線が相転移温度( $T_g$ )における  $E$ - $J$  特性であり、両対数表示した  $E$ - $J$  曲線が直線になる温度である。 $T_g$  を境界として  $T > T_g$  では  $E$ - $J$  曲線が下に凸、 $T < T_g$  では上に凸になる。この  $E$ - $J$  曲線の挙動は、磁束液体相( $T > T_g$ )では微小電流密度下でも有限の抵抗を示し、磁束ガラス相( $T < T_g$ )ではゼロ抵抗を示すことに対応している。 $T_g$  において  $E$ - $J$  特性は、

$$E \propto J^{(z+1)(d-1)} \quad (1.21)$$

と表されるべき乗則に従う。ここで  $d$  は磁束系の次元であり、 $z$  は動的臨界指数と呼ばれる。また、磁束ガラス-液体相転移のような磁束系の相転移は 2 次相転移であると考えられており、磁束ガラス相における磁束線間の相関距離  $\xi_g$  と緩和時間  $\tau_g$  は、

$$\xi_g \propto |T - T_g|^{-\nu} \quad (1.22)$$

$$\tau_g \propto |T - T_g|^{-z\nu} \quad (1.23)$$

とスケールされ、それぞれ  $T=T_g$  において発散する。ここで  $\nu$  は静的臨界指数と呼ばれる。磁束状態は試料に導入されているピンニングセンターのピン止め効果の影響を強く受けるため、ピンニングセンターの形状やピンニング力等の差異は動的臨界指数  $z$  を用いて議論されることがある<sup>[52,53]</sup>。

更に Koch らは、電流-電圧特性が  $\nu$  と  $z$  を用いてスケーリングされることを報告している<sup>[54]</sup>。図 1.25(b)に図 1.25(a)のスケーリング結果を示す。横軸  $I$  を  $|T-T_g|^{2\nu}$ 、縦軸  $V/I$  を  $|T-T_g|^{\nu(z-1)}$  でそれぞれスケールすると、磁束ガラス相と磁束液体相がそれぞれ 1 つの曲線に乗る。それぞれの曲線の形状は先に述べた抵抗の有無を反映している。

磁気相図上において、 $J_c=0$  である磁束液体相と  $J_c \neq 0$  である磁束ガラス相の相転移曲線は本質的には不可逆磁場曲線と一致する。しかし、不可逆磁場曲線は「ある温度下において  $J_c=10 \text{ A/cm}^2$  となる磁場」や「ある磁場下における  $T_c$ 」等と実験的に定義されるため、図 1.25 のように求めた磁束ガラス-液体相転移 ( $T_g$ - $H$ ) 曲線と不可逆磁場曲線には誤差が生じる場合が多い。

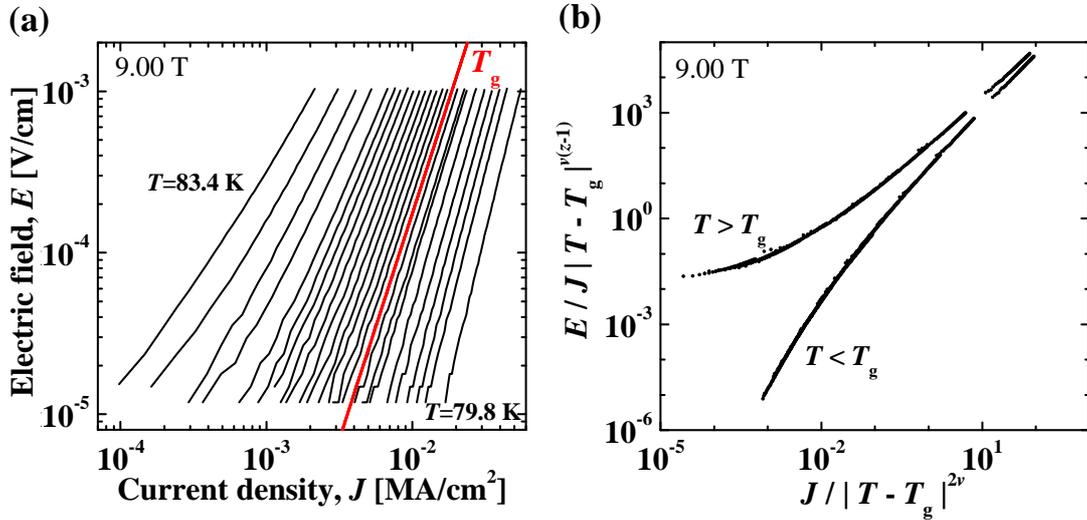


図 1.25(a) SmBCO 薄膜の電流-電圧特性( $B//c$ ,  $B=9.0$  T)<sup>[51]</sup>  
 (b) 磁束相転移モデルによるスケーリング結果<sup>[54]</sup>

### (III) パンケーキ磁束モデル

本項の始めに述べたように、REBCO や Bi 系超伝導体等の高温超伝導体はその結晶構造に依存した 2 次元的な磁束の振る舞いを示す。この 2 次元的な振る舞いに対し、パンケーキ磁束(pancake vortex)モデルが提案されている<sup>[55]</sup>。図 1.26 にパンケーキ磁束モデルの模式図を示す。磁場は  $c$  軸方向に対し平行( $\text{CuO}_2$  面に垂直)に印加されている場合である。超伝導層と絶縁層が交互に積層している高温超伝導体を微視的にみると、量子化磁束の侵入によって生じる渦電流は超伝導層( $\text{CuO}_2$  面)のみに流れるため、各超伝導層の渦電流がある程度の自由度を有して運動する。この磁束をパンケーキ磁束と呼ぶ。パンケーキ磁束はそれぞれの超伝導層内で磁束間の斥力やピンニングセンターによるピン止め効果を受ける。ある超伝導層内における 2 つのパンケーキ磁束間の斥力を表す面内磁束間相互反発エネルギー  $E_{\text{inplane}}$  は、

$$E_{\text{inplane}} = 2\varepsilon_0 d K_0 (r_{ab} / \lambda_{ab}) \propto \ln r_{ab}^{-1} \quad (1.24)$$

と表される<sup>[56]</sup>。ここで  $\varepsilon_0$  は磁束単位長さあたりのエネルギー、 $d$  は超伝導層の厚み、 $K_0$  は変形ベッセル関数、 $r_{ab}$  は面内パンケーキ磁束間距離であり、 $E_{\text{inplane}}$  は  $r_{ab}$  が大きいほど低くなる。また、1 本の量子化磁束に対し異なる超伝導層に存在するパンケーキ磁束間にも相互作用(引力)が働く。この層間パンケーキ磁束

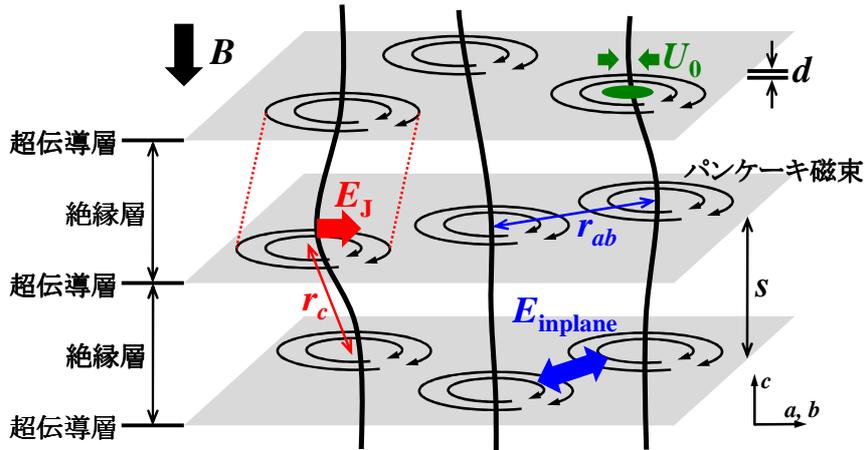


図 1.26 パンケーキ磁束モデルの模式図

に働く引力は磁束線弾性エネルギーまたは層間ジョセフソン揺らぎエネルギー  $E_J$  と呼ばれ、

$$\begin{aligned} E_J &= (2s\varepsilon_0 / \pi)[1 + \ln(\lambda_{ab} / s)](r_c^2 / 4r_g^2 - 1) & r_{ab} < 2\gamma\xi_{ab} \\ E_J &= (2s\varepsilon_0 / \pi)[1 + \ln(\lambda_{ab} / s)](r_c^2 / r_g^2 - 2) & r_{ab} > 2\gamma\xi_{ab} \end{aligned} \quad (1.25)$$

と表される。ここで  $s$  は超伝導層間の距離、 $r_c$  はパンケーキ磁束間の距離であり、 $r_c$  が小さく磁束線が引き伸ばされていない状態ほど  $E_J$  は低く安定となる。面内磁束間相互作用等の乱れが小さい場合、異なる超伝導層に存在するパンケーキ磁束は引力によって結合し、互いの位置関係に影響を及ぼす。この状態をカップリングと呼ぶ。また、磁束間の斥力やピン止め効果によって、引力とは無関係な配置をとることをデカップリングと呼ぶ。磁束が多数存在する実際の系においては、1つのパンケーキ磁束に対する面内の斥力や層間の引力が、有限の距離以内に存在する全てのパンケーキ磁束から加算的に働く。高温超伝導体の磁束ガラス相における磁束の形状や配置は、系全体として  $E_{\text{inplane}}$  と  $E_J$  さらにはピンニングエネルギー  $U_0$  のバランスで平衡状態が決定される。

#### 1.4.6 パーコレーション遷移モデル

高温超伝導体の不可逆曲線の起源や輸送特性を磁束クリープ理論の立場から考えたパーコレーション遷移モデルが Yamafuji らによって提案されている<sup>[57]</sup>。パーコレーション遷移モデルでは、高温超伝導体の臨界電流密度  $J_c$  を試料の不均一性に伴う分布を持った量として記述し、温度の増加に伴い超伝導体内のデピンニングした磁束クラスター、つまりは臨界電流密度がゼロの領域がパーコレイティブに(染み出すように)広がると考える。

図 1.27(a)(b)にそれぞれ  $T < T_g$ 、 $T = T_g$ 、 $T > T_g$  におけるランダムピンの存在する超伝導体内の局所的臨界電流密度  $J_{cl}$  の面内分布及び  $J_{cl}$  の分布確率関数  $P(J_{cl})$  の模式図を示す。図 1.27(a)において図中の白色で示される領域は磁束がピンニングされているため  $J_c \neq 0$  であり、黒色で示される領域は磁束がデピンニングしているため  $J_c = 0$  である。 $T < T_g$  ではデピンニング領域は局在しており、磁束がピンニングされている領域が大部分を占めている。この時  $P(J_{cl})$  は  $J_{cl}$  の最小値  $J_{cm}$  を持ち  $\Delta J_c$  の幅で分布している。温度が上昇し  $T = T_g$  になるとデピンニング領域が広がり、試料の端から端まで連続的に分布する。この場合、連なったデピンニング領域において磁束フローが生じるため  $J_{cm} = 0$  となる。さらに温度が上昇した  $T > T_g$  では、大部分がデピンニング領域で覆われる。理論上  $J_{cl} \geq 0$  であるため  $J_{cm} = 0$  であるが、仮想的に  $P(J_{cl})$  は  $J_{cm} < 0$  の形状をとる。

Yamafuji らは、磁束クラスタの幾何学的構造がもつ自己相似性(ミクロな構造とマクロな構造が示すスケールを超えた相似性)と類似した統計学の自己相似性から、 $P(J_{cl})$  が

$$P(J_{cl}) = \frac{m}{\Delta J_c} \left( \frac{J_{cl} - J_{cm}}{\Delta J_c} \right)^{m-1} \exp \left[ - \left( \frac{J_{cl} - J_{cm}}{\Delta J_c} \right)^m \right] \quad (1.26)$$

と表されること示した。ここで  $m$  は分布の形を特徴づけるパラメータである。

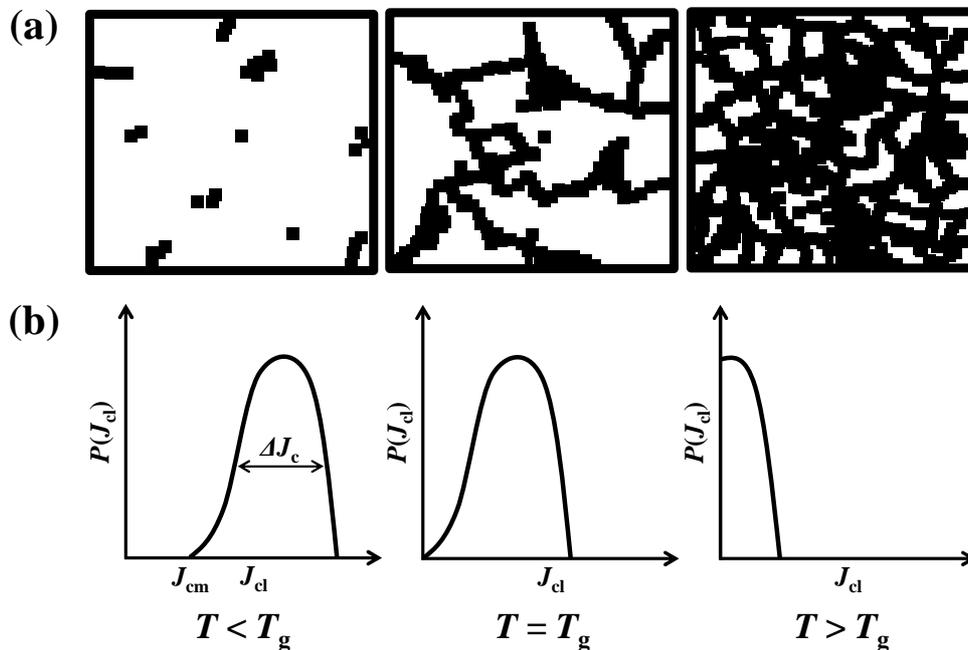


図 1.27 ランダムピンの存在する超伝導体内の  $T < T_g$ 、 $T = T_g$ 、 $T > T_g$  における  
 (a) 局所的臨界電流密度  $J_{cl}$  の面内分布の模式図<sup>[57]</sup>  
 (b) 局所的臨界電流密度分布  $P(J_{cl})$  の模式図

さらに、(1.26)式から  $E$ - $J$  特性の解析式を

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\rho_{\text{FF}} \Delta J_c}{m+1} \left( \frac{J - J_{\text{cm}}}{\Delta J_c} \right)^{m+1} & T < T_g \\
 &= \frac{\rho_{\text{FF}} \Delta J_c}{m+1} \left( \frac{J}{\Delta J_c} \right)^{m+1} & T = T_g \\
 &= \frac{\rho_{\text{FF}} \Delta J_c}{m+1} \left\{ \left( \frac{J + |J_{\text{cm}}|}{\Delta J_c} \right)^{m+1} - \left( \frac{|J_{\text{cm}}|}{\Delta J_c} \right)^{m+1} \right\} & T > T_g
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

と導出し、実験により求めた YBCO の  $E$ - $J$  特性とよく一致することを示している。ここで  $\rho_{\text{FF}}$  は一様磁束フロー状態における抵抗率である。この解析式により、任意の磁場・温度下における  $E$ - $J$  特性が予想できるとともに、導出される  $m$  や  $\Delta J_c$  等のパラメータによって磁束ピンニングに関する議論が行われている。

#### 1.4.7 磁束バンドルとコレクティブピンニング

(1.16)式に示したように、REBCO を含む第 2 種超伝導体の磁場中  $J_c$  は巨視的ピン力密度  $F_p$  により決定される。要素的ピン力  $f_p$  が均一で、1 本の量子化磁束が 1 個のピンニングセンターにピン止めされる理想的な状況下においては、(1.15)式や(1.18)式のように  $F_p$  は  $f_p$  の和で表される。しかし、現実の第 2 種超伝導体では、磁束間の相互作用やピンニングセンターのランダムな分布により、全ての  $f_p$  が加算的に寄与するとは限らない。特に、磁束間相互作用が強く働く高磁場における磁束ピンニングは、ピンニングセンターのピン止め力が個々の磁束ではなく、磁束バンドルに働くコレクティブピンニングとして起こる<sup>[58]</sup>。

図 1.28 に磁束バンドルとコレクティブピンニングの平面模式図を示す。図は  $f_p$  が一定で、量子化磁束の数密度がピンニングセンターの数密度  $N_p$  よりも大きい ( $B/\phi_0 > N_p$ ) 場合を示している。また、磁束の面内分布は、磁束間相互作用により三角格子をとるものとする。一部の磁束はピンニングセンターによりピン止めされ、磁束格子の弾性変形による力とピンニングセンターからのピン止め力及びローレンツ力のつり合いから、複数の磁束が図中赤線で示す磁束バンドルを形成する。磁束バンドル内で青色の点で示すピン止めされていない磁束は、周囲に存在するピン止めされている磁束からの相互作用によって、間接的にピン止めされている。1 つの磁束バンドルのみに注目すれば、 $n_f$  個の磁束で形成される磁束バンドル内の  $n_p$  個 ( $n_f > n_p$ ) の磁束がピン止めされている場合、その磁束バンドルに働くピン止め力  $F_p^B$  は、

$$F_p^B = f_p \times n_p \tag{1.28}$$

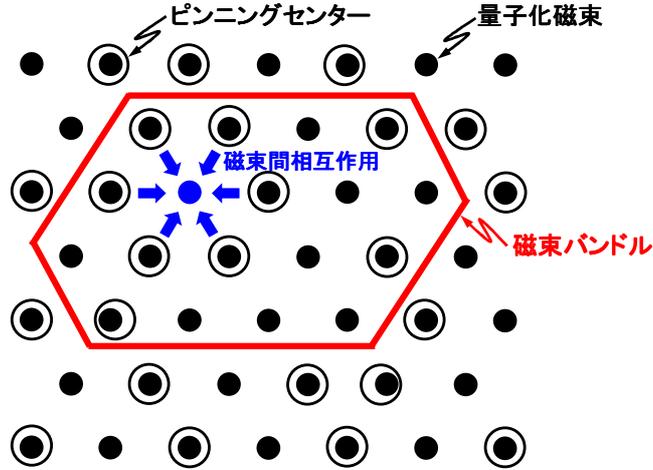


図 1.28 磁束バンドルとコレクティブピンニングの平面模式図

であり、バンドル内の磁束 1 本あたりに働く平均の要素的ピン力  $f_p^B$  は、

$$f_p^B = \frac{F_p^B}{n_f} = \frac{n_p}{n_f} f_p \quad (1.29)$$

となる。実際には、隣接する磁束バンドルからの相互作用が働くため、より複雑である。

磁束格子にある程度の自由度が存在する磁場領域において、磁束バンドルの横方向及び長さ方向のサイズを  $R_c$  及び  $L_c$  とすると、これらは、

$$R_c = \frac{8\pi r_p^2 (C_{44} C_{66}^3)^{1/2}}{W(0)} \quad (1.30)$$

$$L_c = \left( \frac{C_{44}}{C_{66}} \right)^{1/2} R_c \quad (1.31)$$

と計算されている。ここで、 $r_p$  は 1 個のピンニングセンターのピン止め力がおよぶ距離、 $C_{44}$  及び  $C_{66}$  はそれぞれ磁束格子の曲げ弾性定数及び剪断弾性定数であり、 $W(0) = N_p f_p^2 / 2$  である。

## 1.5 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の線材応用

現在実用化されている Nb-Ti ( $T_c = 10$  K) や Nb<sub>3</sub>Sn ( $T_c = 18$  K) などの金属系超伝導体は、その冷却に液体 He を使用し運転コストが高価である。さらに、我が国で

使用されるヘリウムのほとんどは米国からの輸入に依存しているため、米国内でのヘリウム採掘及び輸送、液化過程におけるトラブルが発生した場合、日本へのヘリウムの供給が停止してしまう<sup>[59]</sup>。ヘリウムは産業分野のみならず医療分野でも使用されているため、その影響は甚大である。一方、高温超伝導体である REBCO や Bi 系超伝導体は、安価かつ我が国でも生産可能な液体窒素温度下で使用可能であり、その線材応用が期待されている。

パウダーインチューブ(Powder-In-Tube: PIT)法を用いて長尺化が比較的容易な Bi 系超伝導体は、現在、(株)住友電気工業により DI-BSCCO@( $I_c = 200\text{A}$ ,  $L = 1500\text{m}$ )として商用販売されており、送電ケーブルとして実用化可能な段階に至っている<sup>[60, 61]</sup>。対して REBCO は、同じ高温超伝導体である Bi 系超伝導体と比較し磁場に強いという特徴を持つことから、超伝導磁気エネルギー貯蔵(Superconducting Magnetic Energy Storage: SMES)や磁気共鳴画像装置(Magnetic Resonance Imaging system: MRI)、国際熱核融合実験炉(ITER)などに用いられる強磁場を発生可能な超伝導マグネットへの応用が期待されている。しかしながら、その線材化は Bi 系線材とは異なり、高度な薄膜化技術が必要不可欠である。そこで、本節では REBCO 超伝導線材の構造及び REBCO の薄膜化について述べる。

### 1.5.1 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超伝導線材の構造

図 1.29(a)、(b)に REBCO 線材の構造を示す。本章 3 節で述べたように、高い  $I_c$  を有する REBCO 線材を作製するためには REBCO の結晶方位を揃え、 $c$  軸および  $a$  軸または  $b$  軸の二軸を配向させる必要がある。また、線材として利用するためフレキシブルな金属テープを使用しなければならない。現在、IBAD(Ion-Beam-Assisted-Deposition)法<sup>[62]</sup>と RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)法<sup>[63]</sup>という 2 種類の方法を用いて作製した基板が主流となっており、以下にそれぞれについて説明する。

#### (a) IBAD 法

IBAD 法とは、薄膜法を用いて中間層を作製する際に、ある角度からイオンビームを照射しながら作製することで特定の方位を持つ結晶粒のみが残存し、一定方向に配向した中間層が得られる方法である。IBAD 法を用いることで、無配向金属基板上に配向した中間層を形成することができる。中間層には YSZ、MgO、GZO などが使用され、金属基板には強度の強い合金基板を使用することができる。現在世界中で用いられている多くの IBAD 基板は、金属基板材料にハステロイを用い、IBAD 法を用いる配向性中間層には MgO が用いられている。これは MgO が薄い膜厚で良好な配向性が得られるためである<sup>[64]</sup>。

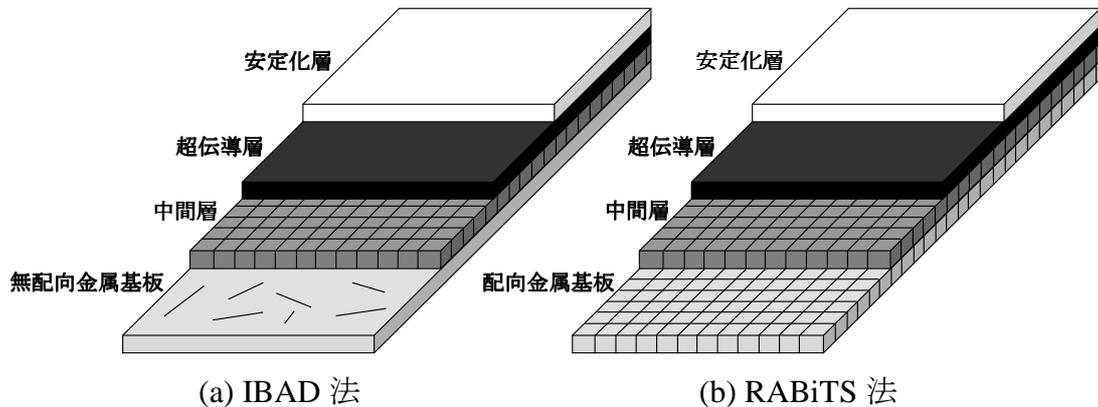


図 1.29 REBCO 線材の構造

## (b) RABiTS 法

RABiTS 法とは、Ni などの金属基板を圧延や熱処理などによって結晶軸方向を揃える方法である。IBAD 法に比べ長尺化が容易であり、コスト面でも有利である。これまで、RABiTS 法で得られる金属基板の配向性は IBAD 法によるものに比べ劣り、その上に作製する超伝導層の配向性及び超伝導特性も IBAD 法には及ばないとされてきた。しかし、近年盛んに RABiTS 基板上の中間層に関する研究が行われ、以前に比べて良質な超伝導層の作製が可能になっている。

IBAD 法と RABiTS 法を用いて作製した REBCO 線材は、いずれの方法においても金属テープ上に中間層、超伝導層、安定化層を積み重ねた構造で Coated Conductor と呼ばれている。次に各層について説明する。

## 1) 中間層

金属テープからの金属拡散防止や格子整合性の向上を目的として使用する。金属テープ状に直接超伝導層を作製すると、金属テープからの拡散により超伝導特性が低下する恐れがある。また、金属テープと超伝導層に用いる超伝導体との格子整合性を取るという役割も果たす。代表的な中間層材料としては  $\text{CeO}_2$  や YSZ、MgO などが挙げられる。中間層に用いられている材料は、作製機関により様々で、現在では複数種の中間層を積層して用いるのが一般的である。図 1.30 に複数の中間層を積層した IBAD-MgO 基板の一例を示す。ハステロイ直上の  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  層はハステロイからの金属元素拡散防止層であり、IBAD-MgO 層で配向性を確保した後、 $\text{LaMnO}_3$  層- $\text{CeO}_2$  層の順に配向性向上と REBCO 層との格子不整合を小さくしている。

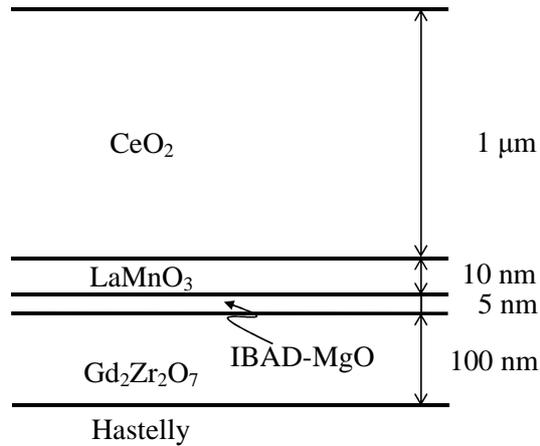


図 1.30 複数の中間層を使用した IBAD-MgO 基板の断面模式図

表 1.3 REBCO 線材の代表的な作製法の特徴

作製法	長所	短所
PLD	<ul style="list-style-type: none"> <li>組成ずれが起きにくい</li> <li>欠陥の少ない高品質な薄膜</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>大面積化が困難</li> </ul>
MOCVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>広範囲にわたり均一な成長</li> <li>成長速度や混晶組成などの精密な制御が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>有機金属の反応性が高い</li> </ul>
MOD	<ul style="list-style-type: none"> <li>真空装置が不要</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>均一化が困難</li> <li>欠陥が多く形成</li> </ul>

## 2) 超伝導層

中間層上に REBCO を 2 軸配向させた層である。REBCO には  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  や  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  など様々な材料が用いられ、近年では  $(\text{Y, Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  などの混相も用いられている。線材作製時の REBCO 層の作製プロセスには、大きく分類して気相法(Vapor Phase Epitaxy: VPE)と化学溶液法(Chemical Solution Deposition: CSD)が存在する。VPE 法は空孔や欠陥の少ない高い結晶性を持つ REBCO 層の作製が可能であるが、真空装置を必要とし高コストである。対して CSD 法は真空装置を必要とせず低コストかつ大面積化、長尺化に適しているが、REBCO 中に空孔や欠陥、異相が多い特徴がある。現在では精力的な研究により、どの方法で作製した REBCO 線材も自己磁場下における  $J_c$  が  $1 \text{ MA/cm}^2$  を超えているが、気相法に分類されるパルスレーザー蒸着法(Pulsed Laser Deposition: PLD)及び有機金属化学気相蒸着法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)と、化学溶液法に分類される有機酸塩塗布熱分解法(Metal Organic Decomposition: MOD)が主流である。表 1.3 に各作製法の特徴を示す。

3) 安定化層

超伝導層を外部環境から保護し、一部超伝導状態の破壊した部分から発生する熱の拡散や一時的に電流をバイパスさせる目的で使用される。安定化層材料としては、熱伝導率及び電気伝導率の良い Ag や Cu が用いられている。

1.5.2 薄膜成長

これまで述べてきたように、REBCO 線材の高  $J_c$  化には 2 軸配向が必要不可欠である。その方法としてエピタキシャル成長がある。

エピタキシャル成長とは、ある物質が、母結晶となる基板に対し特定の方位関係をもって薄膜結晶が成長することである。また、基板と薄膜が同じ物質の場合をホモエピタキシャル成長と呼び、異なる物質の場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。エピタキシャル成長の成長様式は主に 4 種類の様式がある<sup>[65]</sup>。図 1.31 にエピタキシャル成長の成長様式模式図を示し、以下にそれぞれについて説明する。

(a) Frank-van der Merwe(FM)型

薄膜が 1 原子層ずつ規則正しく積み重なる成長様式。基板-薄膜間の相互作用が強い場合、つまり、基板と薄膜が同じ物質であるホモエピタキシャル成長や、異種物質同士であるが基板と薄膜の格子不整合度が極めて小さなヘテロエピタキシャル成長に見られる成長様式である。ヘテロエピタキシャル成長の場合、成長初期段階では薄膜が基板の結晶構造と同様に成長するが、成長が進むにつれて薄膜固有の結晶構造に近づく。その際に生じる僅かな歪によって、刃状転

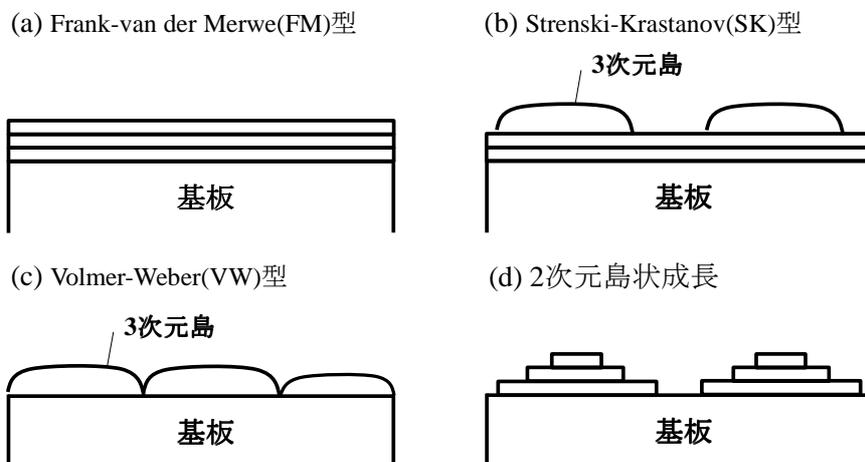


図 1.31 エピタキシャル成長の成長様式模式図

位や螺旋転位等のミスフィット転位が導入される。

#### (b) Strenski-Krastanov(SK)型

成長初期においては 1 原子層ずつ成長し、ある膜厚を超えるとその上に 3 次元島が成長する成長様式。基板と薄膜の格子不整合度が小さなヘテロエピタキシャル成長に見られる成長様式である。

#### (c) Volmer-Weber(VW)型

成長初期から 3 次元島が成長する成長様式。基板の表面エネルギーよりも形成された 3 次元島の表面エネルギーが低い場合に発生する。基板と薄膜の格子不整合度が大きなヘテロエピタキシャル成長に見られる成長様式である。

#### (d) 2 次元島状成長

1 原子層成長と 3 次元島状成長の中間に位置する成長様式で、1 原子層の 2 次元核が基板上に生成した後、その 2 次元核が基板表面を覆う前にその上に新たな核が形成される成長様式。REBCO 薄膜の成長様式で多く見られる。

これらの中でどの成長様式を取るかは、基板と薄膜材料の格子不整合性、基板-薄膜間の界面エネルギー、表面自由エネルギー、過飽和度など数多くのパラメータに依存し決定される。したがって、これらを制御し粒界における結晶欠陥の発生や析出物の形成が少ない、REBCO 薄膜成長の理想的な成長様式である FM 型もしくは 2 次元島状成長にする必要がある。格子不整合性や界面エネルギー、表面自由エネルギーは材料選択時に決定されるため、薄膜作製段階に制御可能なパラメータは主に過飽和度となる。ここで、本研究で用いる気相成長における過飽和度及び薄膜成長過程の重要なパラメータである表面拡散距離について述べる<sup>[66]</sup>。

##### 1) 過飽和度

気相から固相が生成される場合、ある温度において、ある物質の気体の蒸気圧がその温度下での平衡蒸気圧以上になっている状態を過飽和状態と呼ぶ。過飽和状態では気体状態の物質が一部固体状態になることで、系全体としてエネルギー的に安定状態に近づこうとする。ある物質が温度  $T$  である時の平衡蒸気圧を  $p_e$ 、雰囲気気体中におけるその物質の蒸気圧を  $p$  とすると過飽和度  $\sigma$  は

$$\sigma = \frac{p - p_e}{p_e} \quad (1.32)$$

と表される。 $\sigma = 0$  の場合は気相と固相が平衡状態にあるため、固相は成長せず、 $\sigma > 0$  であれば過飽和状態であるから気相から固相が成長する。この時、核生成は過飽和度が大きいほどおこりやすく、核が生成された後の固相の成長速度  $R$  は

$$R = \alpha \frac{v_c \sigma p_e}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (1.33)$$

と表され、(1.33)式はヘルツ・クヌーセンの式と呼ばれる。ここで、 $v_c$  は結晶の一分子の体積、 $\alpha$  は凝縮係数と呼ばれ  $\sigma$  に依存する。固相の成長速度は単純に過飽和度に比例はしないが、過飽和度が大きいほど成長速度は速くなる。したがって、2次元島状成長が支配的な REBCO 薄膜を粒界の少ないより理想的な FM 型に近づけようと考えた場合、過飽和度を低くし核生成を抑制すればよい。しかし、薄膜の成長速度が遅くなる短所もある。

## 2) 表面拡散距離

図 1.32 にコッセル機構による結晶成長モデルの模式図を示す。コッセル機構とは、気相から結晶表面に飛来した分子が結晶表面を拡散し、ステップやキンクなどの安定位置で結晶化するというモデルである。図 1.33 に気相から表面への付着、そして表面拡散時における吸着粒子のポテンシャルエネルギーを模式的に示す。気相から結晶表面に飛来した分子は気相状態に比べ吸着エネルギー  $E_a$  だけポテンシャルエネルギーの低い状態になり、結晶表面を拡散する。その時の分子の平均滞在時間  $\tau$  及び表面拡散距離  $x_s$  は

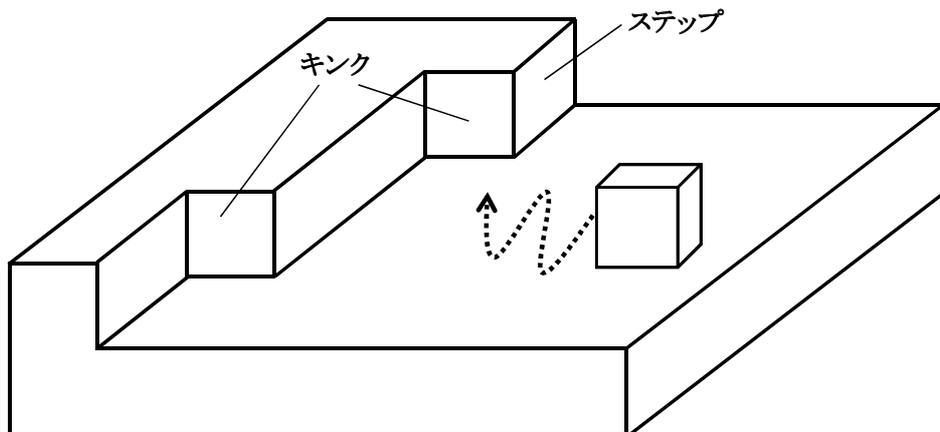


図 1.32 コッセル機構による結晶成長モデルの模式図

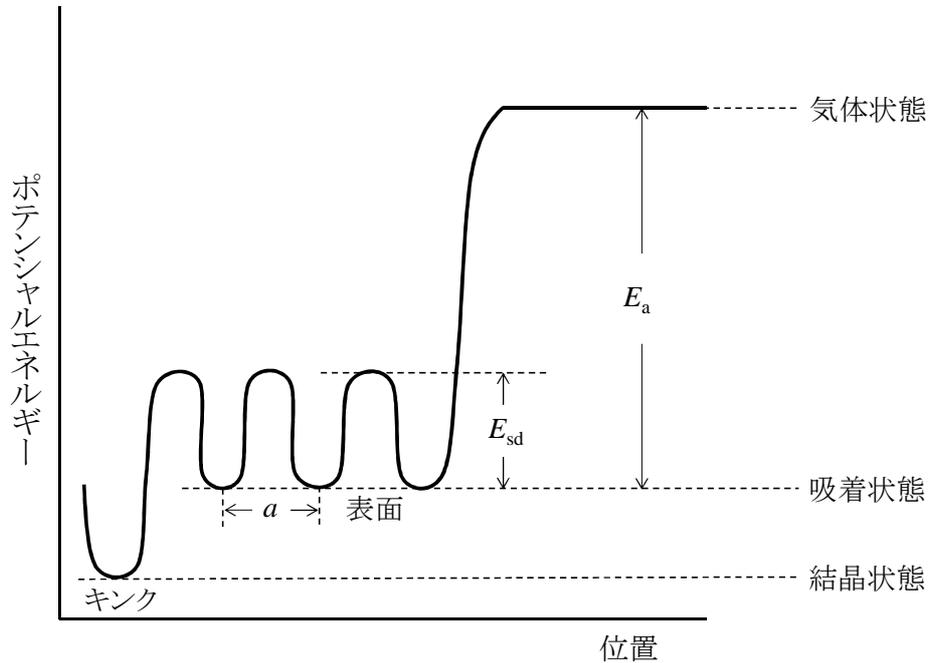


図 1.33 気相から表面への付着、表面拡散時における吸着粒子のポテンシャルエネルギー

$$\tau = \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \times \frac{1}{\nu} \quad (1.34)$$

$$x_s = a \exp\left(\frac{(E_a - E_{sd})}{2kT}\right) \quad (1.35)$$

と表される。ここで  $\nu$  は単位時間当たりにある安定位置からポテンシャル障壁を超えて異なる安定位置に移動しようとする回数、 $a$  は下地の格子間隔、 $E_{sd}$  は表面拡散の活性化エネルギー(ある安定位置と次の安定位置の間のポテンシャル障壁)である。したがって温度が高いほど平均滞在時間は短くなり、表面拡散距離は小さくなる。水分子の場合 258 K における平均滞在時間は  $10^{-8}$  s 程度であり、蒸気相成長の場合、表面拡散距離は格子間隔  $a$  の数百倍であるとされている<sup>[66]</sup>。つまり、2 軸配向した REBCO 薄膜の面内における表面拡散距離は REBCO の  $ab$  軸長が 0.4 nm 程度であるから 100 nm 前後ということになる。表面拡散を経て分子は安定位置であるキंकサイトまたはステップサイトに取り込まれ、これが繰り返されることで結晶が成長する。

## 1.6 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの導入

現在世界中で行われている REBCO 線材に関する研究は大きく分けて長尺化・大電流容量化と磁場中超伝導特性向上の 2 つに分類することができ、その中でも本研究では磁場中超伝導特性向上に関して検討を行った。本章 4 節で述べたように、REBCO において磁場中超伝導特性を向上させるためには、電流からローレンツ力を受けた量子化磁束の運動をピンニングセンターによって抑制すればよい。これまで、さまざまな種類のピンニングセンターの導入が試みられ、その磁束ピンニング特性が検討されてきた。その中でも、本研究で取り扱う BaMO<sub>3</sub>(BMO: M = metal) ナノロッドは最も盛んに研究されている APC の 1 つである。本節ではその BMO ナノロッドの歴史及び自己組織化、磁束ピンニング特性、導入方法について述べる。

### 1.6.1 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの歴史

2004 年、米国 Los Alamos 国立研究所の J. L. MacManus-Driscoll らは YBCO 薄膜の磁場中超伝導特性を向上させるために、YBCO 薄膜中でナノサイズのパーティクルを形成する APC 材料として結晶構造が YBCO と同様のペロブスカイト構造を持ち、融点が高く、化学的に安定な BaZrO<sub>3</sub>(BZO) を選択した<sup>[37]</sup>。同じ結晶構造を持つため BZO は YBCO 薄膜内でヘテロエピタキシャル成長し、融点が高いため成長速度が遅く YBCO 内で小さく成長すると考えたためである。パルスレーザー蒸着法(PLD 法)を用いた薄膜作製において、原料である YBCO 焼結体ターゲットに BZO を混ぜ込んで薄膜を作製したところ、彼らの狙い通り磁場中超伝導特性は大幅に向上した。 $J_c$  の磁場印加角度依存性の評価から、磁場が YBCO 薄膜の  $c$  軸に対して平行に印加されている場合( $B//c$ )に大幅な  $J_c$  の向上が観察された。断面 TEM による微細構造観察から、ナノパーティクル状に成長している BZO に混じり YBCO の  $c$  軸に平行に伸びたナノサイズのロッド状に BZO が自己組織化(self-organization)していることが確認された。これが BMO ナノロッドの最初の発見である。しかし、この時導入された BZO は  $c$  軸方向に 100 nm 程度の長さであり、“ $c$  軸方向に相関性のある欠陥”という程度の認識であった。後に類似した研究として 2005 年、ISTEC((公財)国際超電導産業技術研究センター)の Y. Yamada らが YBCO にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を混ぜ込んだターゲットを用いた PLD 法で作製した YBCO 薄膜内で、BZO が基板表面から薄膜表面に向かい途切れることなく柱状に成長していることを確認した<sup>[67]</sup>。これ以後、柱状に成長した BMO は BMO ナノロッド(BMO nanorod)と呼ばれるよう

になった。

その後、ナノロッド材料探索が行われ、2007年に C. V. Varanasi らにより  $\text{BaSnO}_3$  (BSO)<sup>[68]</sup> が発見され、最近では当初ナノロッドを形成すると報告されていなかった<sup>[69]</sup>  $\text{BaHfO}_3$  (BHO) がナノロッドとして成長することが確認され<sup>[70]</sup> 注目を浴びている。また、BZO や BSO、BHO と異なる結晶構造を持つ  $\text{BaNb}_2\text{O}_3$  が  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (ErBCO) 薄膜内で母相の Er を取り込み  $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  というダブルペロブスカイト構造でナノロッドを形成することが報告されている<sup>[71, 72]</sup>。

## 1.6.2 $\text{BaMO}_3$ ナノロッドの自己組織化

BMO の自己組織化は PLD 法や CVD 法などの気相成長の場合にのみ生じ、MOD 法などの化学溶液法ではナノロッドを形成せずパーティクル状に導入されることがわかっている。本項では、気相法における BMO ナノロッド自己組織化の過程を、結晶成長学の観点からを説明する。図 1.34 に成長過程の断面模式図を示し以下に説明する。

- (a) まず基板上に到達した REBCO と BMO はそれぞれ核を形成する。形成された核を中心として薄膜が成長し始めるが、通常 BMO は REBCO 内に数 mol% 程度添加されているのみであり、BMO の過飽和度は REBCO の過飽和度に比べて極めて小さい。つまり、REBCO 核に比べ BMO 核の核生成頻度は低く、成長速度は遅い。
- (b) 成長初期段階において、それぞれの結晶核は単独で成長するが、BMO に比べ REBCO の成長速度が速いため、BMO を取り囲むように REBCO が成長し、BMO はそれ以上面内方向に大きく成長できなくなる。その時、BMO の面内方向の大きさ(直径)は数 mol% の添加量であれば 5 ~ 10 nm 程度となる。BMO 添加量が多く BMO の過飽和度が大きい場合、核生成頻度が高くなるため BMO ナノロッドの数密度は増加し、BMO の面内成長速度が速くなるためナノロッドの直径は大きくなる。
- (c) 層状に成長した薄膜上に飛来した REBCO 及び BMO の構成粒子は、通常の薄膜成長と同様に安定位置を求めて薄膜表面を拡散する。この時 REBCO と BMO の格子定数は異なるため、飛来した REBCO 構成粒子にとって BMO 上は安定位置とはなり得ず、同様に BMO 構成粒子にとっても REBCO 上は安定位置となり得ない。したがって、拡散中の分子間の衝突など偶発的な理由で結晶化することを除いては、REBCO と BMO それぞれが同じ物質で形

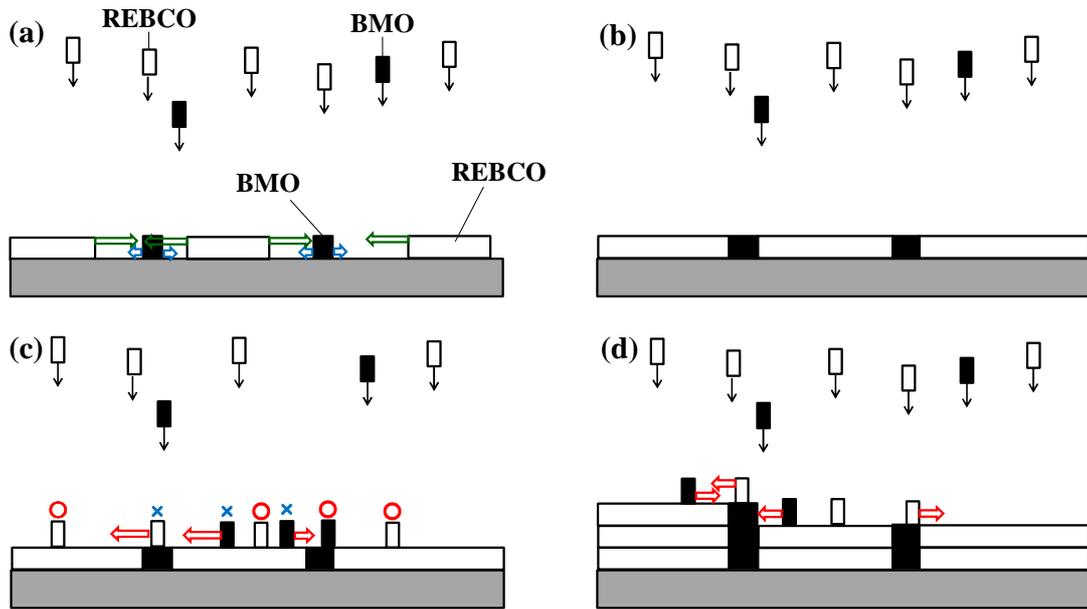


図 1.34 BMO ナノロッド成長過程の断面模式図

成される下地薄膜上で選択的に結晶化する。

(d) (c)の過程を繰り返しながら薄膜は成長し、BMO はナノロッドを形成する。

### 1.6.3 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの磁束ピンニング特性

BMO ナノロッドは REBCO 内で  $c$  軸方向(基板表面に垂直方向)に伸びた異方的な形状で成長する。したがって、その磁束ピンニング特性も異方性を持つ。図 1.35(a)に BSO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K、1 T における  $J_c$  の磁場印加角度依存性のグラフを示す<sup>[72]</sup>。BSO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が  $B//c$  付近においてのみ向上していることがわかる。このように、BMO ナノロッドはナノロッドに対して平行に印加された磁場を効率よくトラップすることができる。

図 1.35(b)に同じ薄膜の 77 K、 $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性のグラフを示す。何も添加していない薄膜の  $J_c$  は磁場の増加に伴い低下するが、BMO ナノロッドを導入した薄膜の  $J_c$  は 1 T 近傍で  $J_c$  の低下が緩やかになっていることがわかる。この領域をプラトー(plateau)と呼ぶ。このプラトー近傍において BMO ナノロッドは量子化磁束を最も効率的にトラップしていると考えられる。図 1.36 に図 1.35(b)において矢印で示したプラトーの中腹(A)、プラトーの終端(B)、プラトーの終端より高磁場(C)のそれぞれの磁場領域における量子化磁束と BMO ナノロッドの断面模式図を示し、以下に説明する。

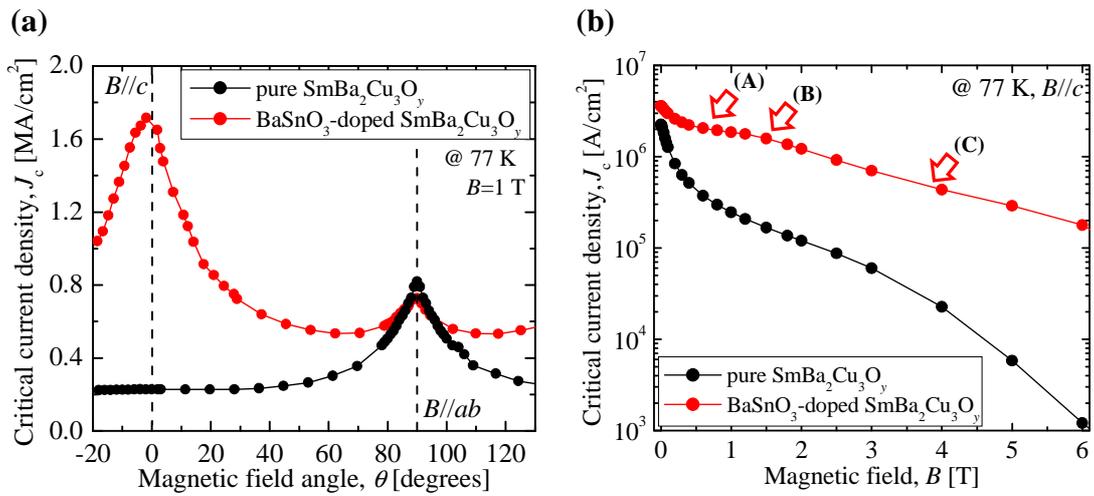


図 1.35 BSO 添加 SmBCO 薄膜の磁場中超伝導特性<sup>[73]</sup>

- (a)  $J_c$  の磁場印加角度依存性(77 K, 1 T)
- (b)  $J_c$  の磁場依存性(77 K,  $B//c$ )

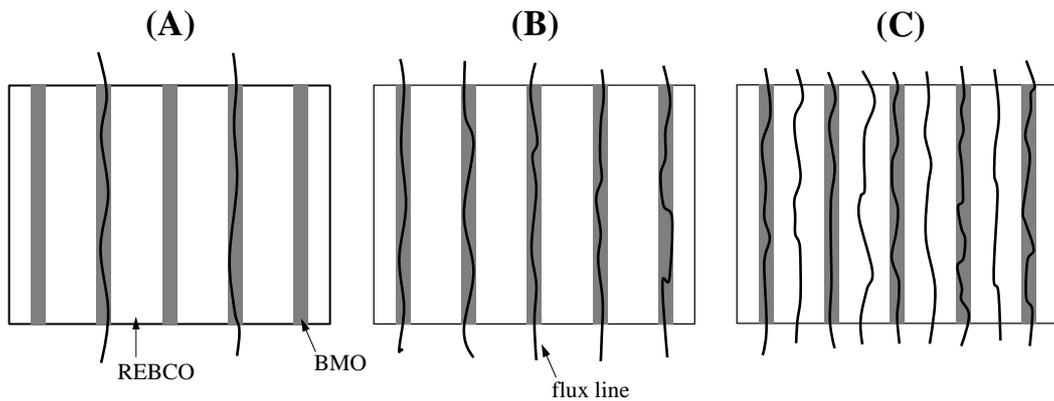


図 1.36 各磁場領域における BMO ナノロッドと量子化磁束の断面模式図

(A) プラトーの中腹

REBCO 薄膜内に侵入する量子化磁束の数密度よりも、導入されている BMO ナノロッドの数密度が多い場合である。量子化磁束がすべて BMO ナノロッドにトラップされている。

(B) プラトーの終端

量子化磁束の数密度と BMO ナノロッドの数密度が同じ場合である。(A)と同様に量子化磁束がすべて BMO ナノロッドにトラップされている。量子化磁束がナノロッドに沿って侵入し始める磁場からプラトー終端までは、量子化磁束がすべてトラップされているため、理論的には磁場の増加に伴う  $J_c$  の低下は生じ

ない。

### (C) プラトーの終端より高磁場

量子化磁束の数密度が BMO ナノロッドの数密度を超えた場合である。BMO ナノロッドにトラップされない量子化磁束が REBCO 内に侵入し、それらが磁束フローを起こすため磁場の増加に伴い  $J_c$  が低下する。

以上のように BMO ナノロッドの磁束ピンニング特性は、巨視的には BMO ナノロッドの数密度に大きく影響される。そこで、全ての欠陥が量子化磁束を 1 つずつ補足した場合の磁場をマッチング磁場(matching field) $B_\phi$  と呼び、巨視的磁束ピンニング特性の目安として用いられる。BMO ナノロッドや重イオン照射によって生じた柱状欠陥などのような 1 次元 PC の場合、マッチング磁場は柱状欠陥の数密度  $n$  と量子化磁束  $\phi_0$  ((1.10)式)の積によって

$$B_\phi = n \times \phi_0 \quad (1.36)$$

と表され、理想的にはプラトーの終端磁場とマッチング磁場は一致する。実際には、BMO ナノロッドの磁束ピンニング特性は数密度だけでなく、ナノロッドの形状や分布、サイズにも依存し非常に複雑になっている。

## 1.6.4 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの導入方法

BMO ナノロッドが注目された大きな理由の一つに、PLD 法による薄膜作製において、薄膜の原料となる REBCO 焼結体ターゲットに BMO を混ぜ込むだけの簡便な方法で自己組織化したナノロッドが得られることが挙げられる。このターゲットの仕込み段階で BMO を混ぜ込む手法を混合ターゲット法と呼ぶ。低コスト化が求められる REBCO 線材において、ターゲットを取り換えればよだけの混合ターゲット法は既存製造設備の改造が必要ないため、非常に有益である。

PLD 法による REBCO 薄膜の作製で BMO ナノロッドを導入する方法は、混合ターゲット法の他に修飾ターゲット法とターゲット交換法がある。図 1.37 に各手法の模式図を示し、以下に説明する。

### (a) 混合ターゲット法(Pre-mixed target method)

REBCO 焼結体ターゲット作製時に BMO を混ぜ込んだ、BMO と REBCO の混合ターゲットにより薄膜を作製する方法である。薄膜作製プロセスが無添加 REBCO 線材と同じであるため線材応用に最も適している。短所として、ターゲット作製段階で REBCO と BMO が化学反応を起こす可能性があることや、BMO 添加量の異なる薄膜を作製するためには、通常 2~3 週間を要するターゲット作

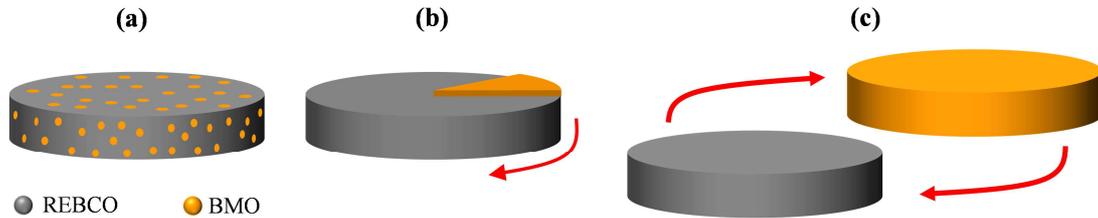


図 1.37 PLD 法による BMO ナノロッド導入方法の模式図

- (a) 混合ターゲット法 (Pre-mixed target method)
- (b) 修飾ターゲット法 (Sector target method)
- (c) ターゲット交換法 (Alternating targets method)

製から行う必要があり、最適添加量探索のために膨大な時間を労することなどが挙げられる。

#### (b) 修飾ターゲット法(Sector target method)

薄膜作製時に無添加 REBCO ターゲットの上に扇型に切り出した薄い BMO 焼結体を乗せ、ターゲットの自転によって基板に REBCO と BMO を交互に蒸着させることで、基板上で REBCO と BMO を混合する方法である。混合ターゲット法と同様に薄膜作製プロセスは無添加 REBCO 線材と同様であり、BMO 焼結体の大きさを調節することで BMO 添加量を制御可能である。また、ターゲット中で REBCO と BMO の化学反応が起こらない。短所としては、扇型 BMO 焼結体の端部における段差にレーザーが入射された場合、BMO の蒸発方向が基板方向からずれるため、BMO 添加量が不均一になりやすいことなどが挙げられる。

#### (c) ターゲット交換法(Alternating targets method)

REBCO ターゲットと BMO ターゲットの 2 種類のターゲットを用意し、薄膜作製時にこれらを交換し交互に蒸着させ、基板上で REBCO と BMO を混合する方法である。BMO 添加量を REBCO と BMO に照射するレーザーのパルス数比で制御可能であり、BMO を薄膜全体に均一に導入することができる。また、修飾ターゲット法と同様にターゲット内で REBCO と BMO の化学反応が起こらない。短所としては、ターゲット交換に時間を要するため、混合ターゲット法や修飾ターゲット法に比べて大幅に時間がかかる点である。

どの方法によって作製した BMO 添加 REBCO 薄膜も BMO は自己組織化しナノロッドを形成することが確認されている<sup>[67, 73-75]</sup>。修飾ターゲット法とターゲット交換法は均一かつ高速な薄膜作製が求められる線材作製プロセスには適し

ていないが、研究段階における最適 BMO 添加量探索や新材料探索などに適している。また、これらの方法は BMO ナノロッドの導入だけでなく、他の APC 材料の導入や組成制御にも用いることができる。

## 1.7 本研究の背景、目的及び構成

### 1.7.1 本研究の背景

新たな物質や物理現象の発見から実用化に至るまでには 30 年の年月を要すると言われている。本研究で取り扱う REBCO 高温超伝導体は 1987 年の発見からまもなく 30 年を迎えようとしており、その実用化が急がれる。これまでの研究によって、現在では日本の(株)フジクラや米国の SuperPower 社(現: Furukawa-SuperPower)を筆頭にキロメートル級の長尺高臨界電流 REBCO 線材の作製が実現されている。近年ではヨーロッパ諸国や韓国、中国において REBCO 線材作製を専門とする企業も複数発足しており、実用化への兆しが見えてきたと言える。また、REBCO 線材を用いたコイル設計や冷凍技術等の応用に向けた技術研究も進められている。REBCO 線材に残された課題としては、さらなる高  $I_c$  化や長尺化、均一性の向上はもちろんのこと、高磁場発生超伝導マグネット応用に向けた高磁場中超伝導特性の向上が挙げられる。表 1.4 に様々な超伝導応用機器に使用される超伝導線材の動作磁場及び必要とされる  $J_c$  と  $I_c$  を示す<sup>[76]</sup>。

REBCO 線材の磁場中超伝導特性向上のために、これまで様々な APC 材料が検討された。その中でも BMO ナノロッドは自己組織化という特徴から分布やサイズの制御が可能であり、長尺にわたり高均一な超伝導特性を求められる線材開発に非常に有利である。また、その磁束ピンニング特性は 77 K において他の

表 1.4 超伝導応用機器に使用される超伝導線材の動作磁場及び  $J_c$  と  $I_c$ <sup>[76]</sup>

応用機器	磁場 [T]	$J_c$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$I_c$ [A]
送電ケーブル	< 0.2	$10^4 - 10^5$	100/線
SMES	5 - 10	$10^5$	$\sim 10^4$
限流器	0.1 - 3	$10^4 - 10^5$	$10^3 - 10^4$
大型超伝導モーター	4 - 5	$10^5$	500
発電機	4 - 5	$10^5$	> 1000
変圧器	0.1 - 0.5	$10^5$	$10^2 - 10^3$

APC と比較し優れており、現在では BMO ナノロッドが導入された商用 REBCO 線材も存在する。BMO ナノロッドに関する研究は 2004 年の発見以降急速に進められ、REBCO 薄膜の磁場中超伝導特性は飛躍的に向上した。これまでに報告されている 77 K における磁場中超伝導特性では、2008 年に発表された BSO ナノロッドを導入した YBCO 薄膜の  $F_p=28.3 \text{ GN/m}^3$  ( $J_c \approx 1 \text{ MA/cm}^2$ , @  $B=3 \text{ T}$ ) が世界最高値であり<sup>[38]</sup>、最近ではこれと同等の磁場中超伝導特性を有する薄膜の報告が多くされている。しかしながら、今もなお多くの研究が行われているにもかかわらず  $F_p=28.3 \text{ GN/m}^3$  を超える報告はなく、磁場中超伝導特性は飽和している状況である。超伝導応用機器のより安定した運転及びより優れた性能を実現するためには、更なる磁場中超伝導特性の向上が求められており、プロセスの改良等が進められている。これまでの研究及び報告から、BMO ナノロッドを用いた場合の特性向上の余地は、BMO ナノロッド導入の副作用である  $T_c$  低下の抑制や、磁束ピンニング機構に基づくナノロッドの最適設計に残されていると考えられる。しかし、 $T_c$  低下原因や磁束ピンニング機構に関しては未解明な点が多く存在し、抜本的な解決策や改良策は今のところ提案されていない。

### 1.7.2 本論文の目的

前項で述べた研究背景を踏まえて、本研究では BMO ナノロッドを導入した SmBCO 薄膜(以下 BMO 添加 SmBCO 薄膜)において、

- 1) 自己磁場下及び磁場中における臨界電流密度の飛躍的な向上
- 2) ナノロッドの最適設計に向けた磁束ピンニング機構の解明

を目的とした。また、それぞれの目的を達成するために、

目的 1) に対しては、

- (I) 様々な BHO 添加量で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁場中超伝導特性及び微細構造を比較検討し、BHO 添加による SmBCO 薄膜への影響の明確化を行った。(第 3 章)
- (II) BZO、BSO 及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  比較から、BMO 添加 REBCO 薄膜における  $T_c$  低下原因の解明を試み、改善方法を考察した。(第 4 章)
- (III) バイクリスタル基板上に作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察から、BMO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜の粒界電流特性に与える影響を検討した。(第 5 章)

目的 2)に対しては、

- (I) ナノロッド数密度の異なる BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態の同定から、BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束ピンニング機構について考察した。(第 6 章)

### 1.7.3 本論文の構成

以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、超伝導の基本的性質や本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、本研究で使用した PLD 法の概要、ターゲットの作製方法、及び作製した試料の評価方法について述べる。

第 3 章では、様々な BHO 添加量で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁場中超伝導特性及び微細構造について述べる。

第 4 章では、BMO 材料に依存した BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  の比較検討及び BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下原因の解明を行う。

第 5 章では、バイクリスタル基板上に作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の粒界電流特性及び微細構造について検討する。

第 6 章では、ナノロッド数密度の異なる BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態の同定及び比較から、BMO ナノロッドによる磁束ピンニング機構について考察する。

第 7 章では、総括及び今後の展望を述べる。

参考文献

- [1] H. K. Onnes: Leiden Comm. **124c** (1911) 20.
- [2] K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi and K. Amaya: Nature **419** (2002) 597.
- [3] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: Phys. Rev. **95** (1954) 1435.
- [4] J. R. Gavaler: Appl. Phys. Lett. **23** (1973) 480.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [6] L. N. Cooper: Phys. Rev. **104** (1956) 1189.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [9] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asono: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
- [10] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Haidacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. E. Ali and A. M. Hermann: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1657.
- [11] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature **363** (1993) 56.
- [12] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature **410** (2001) 63.
- [13] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10012.
- [14] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [15] M. ティンカム: 「超伝導入門(上)」(吉岡書店, 1996) p.2.
- [16] 丹波 雅昭: 「超伝導の基礎」(東京電機大学出版局, 2008) pp.5-7.
- [17] B. S. Deaver and W. M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 43.
- [18] R. Doll and M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 51.
- [19] 松下 照男: 「磁束ピンニングと電磁現象」(産業図書, 1994) p.21.
- [20] R. Doll and M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 51.
- [21] Ed. (社) 低温工学協会: 「超伝導・低温工学ハンドブック」(オーム社, 1993) IV. 資料編, 第4章 超伝導.
- [22] B. D. Josephson: Phys. Lett. **1** (1962) 251.
- [23] A. V. Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley and L. Tisza: Ind. Eng. Chem. **38** (1946) 1097.
- [24] R. K. Sahu, Z. Hu, M. L. Rao, S. S. Manoharan, T. Schmidt, B. Richter, M. Knupfer, M. Golden, J. Fink and C. M. Schneider: Phys. Rev. B **66** (2002) 144415.

- [25]立木 昌, 藤田 敏三:「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) pp.45-50.
- [26]M. Kogachi, S. Nakanishi, K. Nakahigashi, H. Sasakura, S. Minamigawa, N. Fukuoka and A. Yanase: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L609.
- [27]M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [28]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) p.81.
- [29]M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kumagawa: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [30]立木 昌, 藤田 敏三:「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) pp.160-241.
- [31]D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- [32]立木 昌, 藤田 敏三:「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) p.285.
- [33]B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. F. van der Greest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-pumpin and R. Friessen: *Nature* **399** (1999) 439.
- [34]M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L701.
- [35]R. C. Budhani and M. Suenaga: *Solid State Commun.* **84** (1992) 831.
- [36]R. Wheeler, M. A. Kirk, A. D. Marwick, L. Civale and F. H. Holtzberg: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1573.
- [37]J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, B. Maiorov, L. Civale, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: *Nature Materials* **3** (2004) 439.
- [38]P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 32002.
- [39]S. Funaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, T. Harada, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, R. Kita and S. Horii: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3168.
- [40]甲斐 英樹, 堀井 滋, 一瀬 中, 喜多 隆介, 松本 要, 吉田 隆, 向田 昌志, 森 信幸, 寺西 亮: *低温工学* **44** (2009) 535.
- [41]T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takano : *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 93905.
- [42]A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis and J. E. Evetts: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 245.
- [43]T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen and M. Sumption: *Nature* **430** (2004) 867.
- [44]M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, M. Masakazu, S. Funaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, S. Awaji and K. Watanabe: *IEEE*

- Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 3247.
- [45] M. Muralidhar, N. Sakai, N. Chikumoto, M. Jirsa, T. Machi, M. Nishiyama, Y. Wu and M. Murakami: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 237001.
- [46] A. Xu, L. Delgado, N. Khatri, Y. Liu, V. Selvamanickam, D. Abraimov, J. Jaroszynski, F. Kametani and D. C. Larbalestier: APL Mater. **2** (2014) 046111.
- [47] A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto and S. Awaji: Supercond. Sci. Technol. **27** (2014) 065001.
- [48] V. L. Ginzburg and L. D. Landau: J. Exptl. Theoret. Phys. **20** (1950) 1064.
- [49] 立木 昌, 藤田 敏三: 「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) 246.
- [50] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse: Phys. Rev. B **43** (1991) 130.
- [51] R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koren, A. Gupta and P. A. Fisher: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1511.
- [52] T. Sueyoshi, S. Inada, T. Ueno, N. Jyodai, T. Fujiyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, Y. Chimi and N. Ishikawa: Physica C **424** (2005) 153.
- [53] T. Horide, K. Matsumoto, P. Mele, A. Ichinose, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 182511.
- [54] R. H. Koch, V. Foglietti and P. A. Fisher: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2586.
- [55] J. R. Clem: Phys. Rev. B **43** (1991) 7837.
- [56] R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2925.
- [57] K. Yamafuji and T. Kiss: Physica C **290** (1997) 9.
- [58] 立木 昌, 藤田 敏三: 「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) pp.319-320.
- [59] 大家 泉: 高圧力の科学と技術 **33** (2012) 185.
- [60] M. Kikuchi, T. Kato, K. Ohkura, N. Ayai, J. Fujikami, K. Fujino, S. Kobayashi, E. Ueno, K. Yamazaki, S. Yamade, K. Hayashi, K. Sato, T. Nagai and Y. Matsui: Physica C **445-448** (2006) 717.
- [61] M. Hojo, K. Osawa, T. Adachi, Y. Inoue, K. Osamura, S. Ochiai, N. Ayai and K. Hayashi: Physica C **470** (2010) 1373.
- [62] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 769.
- [63] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1795.
- [64] C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe and R. H. Hammond: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2955.
- [65] 中島 雄一: 「エピタキシャル成長のメカニズム」(共立出版株式会社, 2002) 16.
- [66] 黒田 登志雄: 「結晶は生きている」(株式会社 サイエンス社, 2006) 98-102.
- [67] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T.

- Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama and Y. Shiohara: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 132502.
- [68]C. V. Varanasi, J. Burke, L. Bunke, H. Wang, M. Sumption and P. N. Barnes: *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 63909.
- [69]S. Engel, T. Thersleff, R. Huhne, L. Schultz, B. Holzapfel, S. Engel, T. Thersleff, L. Schultz, B. Holzapfel and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102505.
- [70]H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 062002.
- [71]H. Kai, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Teranishi and K. Yamada, N. Mori: *Physica C* **463-465** (2007) 895.
- [72]K. Yamada, A. Ichinose, S. Horii, H. Kai, R. Teranishi, M. Mukaida, R. Kita, S. Kato, Y. Yoshida, K. Matsumoto and S. Toh: *Physica C* **468** (2008) 1638.
- [73]鶴田 彰宏, 吉田 隆, 一野 祐亮, 一瀬 中, 松本 要, 淡路 智: *低温工学* **48** (2013) 119.
- [74]久保 勇人, 一野 祐亮, 吉田 隆, 吉積 正晃, 和泉 輝郎, 加藤 丈晴: *低温工学* **48** (2013) 304.
- [75]樋川 一好, 吉田 隆, 一野 祐亮, 吉積 正晃, 和泉 輝郎, 塩原 融, 加藤 丈晴: *低温工学* **49** (2014) 99.
- [76]D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann and A. Polyanskii: *Nature* **414** (2001) 368.

## 第二章

# 薄膜の作製方法及び評価方法

本章では本研究で REBCO 薄膜の作製に使用したパルスレーザー蒸着(PLD: Pulsed laser deposition)法及び PLD 装置の概要、加えてターゲットの作製方法や成膜基板、評価方法について述べる。

### 2.1 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

#### 2.1.1 PLD 法の原理と特徴

PLD 法とは、真空装置(チャンバー)内に設置されたターゲットにエネルギー密度の高いレーザーを照射することで、ターゲットの構成元素を励起原子・分子・イオンなどの状態で蒸発(レーザーアブレーション)させ、ターゲットの対面に設置した基板に薄膜を作製する方法である。このときターゲットから放出された構成元素が励起発光し、柱状プラズマ(プルーム)がターゲット表面に垂直な方向に形成される。以下にターゲットのレーザーアブレーション過程を示す<sup>[1-3]</sup>。

- 1) ターゲット表面にレーザーが照射される。
- 2) ターゲット表面において局所的かつ瞬間的に加熱・溶融が起こる。
- 3) 加熱・溶解過程を経て蒸発した原子・分子が、蒸発後のごく短時間でレーザーの電界と相互作用してエネルギーを吸収し、イオン化サイクルを繰り返す。
- 4) 吸収したエネルギーがある一定値を超えると粒子系は断熱膨張してプルームと呼ばれる柱状のプラズマを形成し、ターゲット構成元素を輸送する。

以上の様に、高エネルギー状態で放出された構成元素は、電子とイオンの速度差によって生じるターゲット法線方向の電場に加速されながら、対向する基板に到達する。このような過程を経て薄膜成長を行う PLD 法の特徴<sup>[4, 5]</sup>としては、以下が挙げられる。

～ 長所 ～

- ターゲットと薄膜の組成ずれが少ない

- 広い雰囲気圧力条件下において成膜が可能
- レーザー光を吸収する物質であれば、高融点物質でもアブレーション可能
- 外部からレーザーを照射するため真空装置の構造が比較的容易
- レーザーのパルス数制御により膜厚制御が可能

～ 短所 ～

- 熱アブレーション過程でマイクロメートルサイズのドロップレットが生じる。

特に REBCO 薄膜の作製においては扱う REBCO が多元素系であるために、組成制御が容易であるという観点から PLD 法が広く用いられている。また短所として挙げたドロップレットは、ターゲットを高密度に作製することで密度を低減できる。REBCO 薄膜の作製における報告はないが、ターゲットと基板の間に遮蔽板を設置し、さらに磁場を印加するエキリプスオーロラ法によって積極的にドロップレットを除去する報告もされている<sup>[6,7]</sup>。

### 2.1.2 PLD 装置の概要、及び成膜手順

図 2.1 に本研究で用いた PLD 装置の概略図を示す。本研究では AOV 株式会社製の多条件高真空チャンバーを用いた。またレーザー源には Lambda Physik 社製の KrF エキシマレーザー COMPex Pro102F を用いた。以下に多条件高真空チャンバーの各部分について説明する。

#### ➤ ターゲット

ターゲットはチャンバー内に最大 6 個設置可能であり、成膜時にターゲットを交換することで積層薄膜や APC 導入薄膜の作製が可能である。本研究では母相となる  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ターゲットと APC である  $\text{BaMO}_3$  (M=Zr, Sn, Hf) を設置し BMO 添加 SmBCO 薄膜を作製した。

#### ➤ ヒーター

多条件高真空チャンバー内に設置されている SiC ヒーターは、ヒーター上部に設置されている熱電対と電流源のフィードバック制御により温調をとっており、室温から約 1000°C まで設定可能である。本論文内で「成膜温度」として示している温度は厚さ 400 nm 程度の SmBCO 薄膜を用いて、ヒーター設定温度に対して薄膜表面温度を放射温度計で測定した校正温度である。

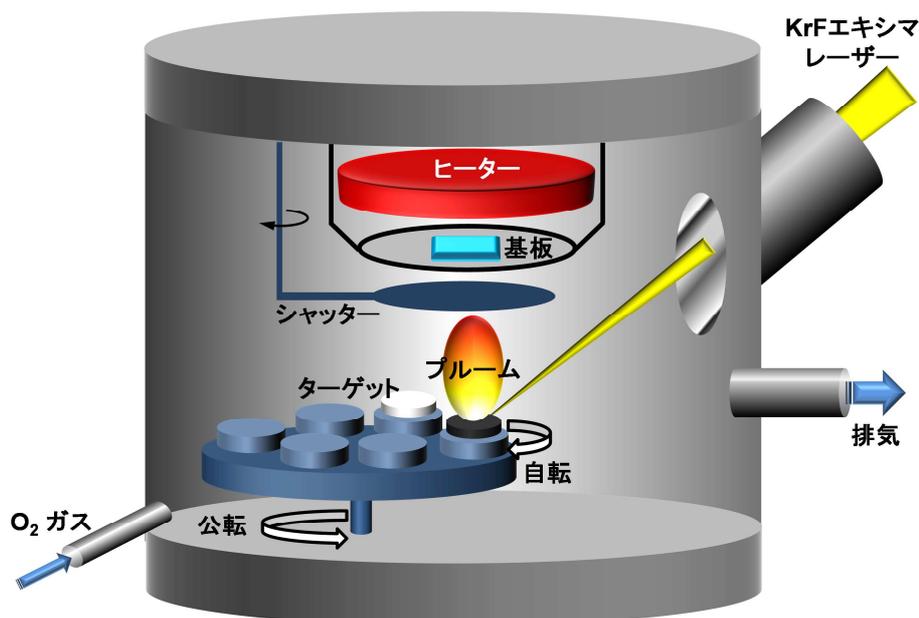


図 2.1 PLD 装置の概略図

### ➤ 成膜プロセスのプログラム制御

レーザー周波数や照射パルス数、ターゲットの公転や交換、加えてパターンプレートの駆動に至るまで、多条件高真空チャンバーではこれらすべてをプログラム制御することができる。本研究では、BMO をターゲット交換法により SmBCO 薄膜に添加した。その際に、各ターゲットへのレーザー照射数やターゲットの交換をプログラム制御した。

次に成膜手順を示す。

#### < 成膜手順 >

- 1) ターゲット表面の凹凸はプルームの傾きや変形の原因となるため、ターゲット表面が平坦になるようにサンドペーパーを用いて研磨した。
- 2) チャンバー内にターゲットと基板を設置し、ロータリーポンプ(RP)を用いて真空引きを行った。
- 3) チャンバー内酸素分圧を高くするために、真空度が 100 Pa に達した後、 $5 \times 10^4$  Pa 程度まで酸素を導入し、再度真空引きを行った。
- 4) チャンバー内の真空度が 60 Pa に達したらターボ分子ポンプ(TMP)を用いてさらに真空引きを行った。
- 5) チャンバー内の真空度が  $9.0 \times 10^4$  Pa に達したら、TMP を切り、マスフローコントローラーを用いて酸素流量を 10 sccm にし、酸素を導入した。そ

の際酸素分圧が 400 mTorr になるように RP の排気量を調節した。

- 6) 成膜する基板温度まで温度を上げた。
- 7) 目的の基板温度に達したら、温度を安定させるために 5 分間待機した。その間、ターゲット表面についた不純物や研磨の際に付着した金属粉を除去するために、シャッターを閉じ、ターゲットを自転・公転させてプレアブレーションを行った。
- 8) シャッターを開き、成膜を行った。成膜中は酸素分圧を 0.4 Torr に保つために随時 RP の排気量を微調節した。
- 9) 成膜終了後すぐにヒーターの電源を切り、チャンバー内に酸素を  $5 \times 10^4$  Pa 程度まで導入し RP のスイッチを切った。
- 10) 基板温度が室温まで下がったら、チャンバー内を大気開放し、基板とターゲットを取り出した。

### 2.1.3 BaMO<sub>3</sub> 添加方法

本研究では、SmBCO 薄膜に APC である BMO を添加する方法としてターゲット交換法(ALT 法: alternating targets technique)を用いた。

図 2.2 にターゲット交換法による成膜の流れを横軸を時間として示す。前項で述べたように、多条件高真空チャンバーではターゲットの交換をプログラム制御により全自動で行う。そのため、ターゲット交換に要する時間はターゲット公転モーターの駆動速度に依存し、1 回のターゲット交換に 6 秒を要する。ターゲットは SmBCO-BMO-SmBCO-BMO・・・の順で交換した。本研究では、BMO ナノロッドを導入した薄膜を作製したが、BMO を SmBCO 薄膜内で自己組織化させるため、SmBCO-BMO 交換周期 1 回あたりに堆積する膜厚を SmBCO の 1

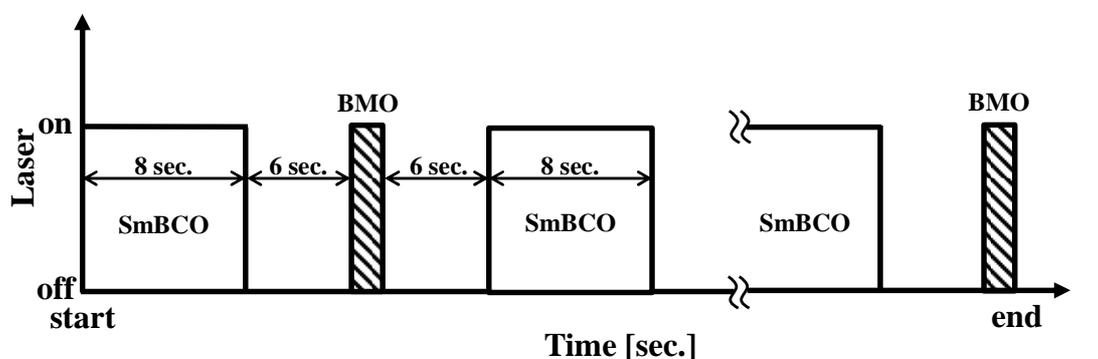


図 2.2 ターゲット交換法による成膜の流れ

unit cell(約 1.2 nm)以下になるように、SmBCO ターゲットへの 1 回のレーザー照射時間を 8 秒(80 パルス)以下とした。なお、SmBCO と BMO の 1 パルス当たり  
に堆積される膜厚は予備実験により求めた。BMO 添加量は、SmBCO と BMO  
ターゲットへのレーザー照射数比を変化させ制御した。

#### 2.1.4 ターゲット作製方法

PLD 法において、薄膜組成比はターゲット組成比の影響を顕著に受けるため、  
使用するターゲットは高純度かつ高密度でなければならない。本研究では  
SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 及び BaZrO<sub>3</sub>、BaSnO<sub>3</sub>、BaHfO<sub>3</sub> の 4 つのターゲットを使用し、  
SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 及び BaHfO<sub>3</sub> ターゲットは固相反応法を用いて作製し、BaZrO<sub>3</sub> 及び  
BaSnO<sub>3</sub> ターゲットは市販の原料粉をペレット状に成形して作製した。以下に各  
ターゲットの作製方法を示す。

##### (a) SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

ターゲットの原料粉として Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(株式会社高純度化学製、純度 99.9%)、  
BaO<sub>2</sub>(同社製、純度 99%)、CuO(同社製、純度 99%)を使用した。

- 1) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は吸湿性があるため 990°C で 12 時間熱処理を行い乾燥させた。
- 2) 熱処理後の Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び BaO<sub>2</sub>、CuO を所望の組成比(Sm : Ba : Cu = 1 : 2 : 3)  
となるように秤量した。それらをメノウ乳鉢で 6 時間混合した後、700°C  
で 17 時間の仮焼を行った。
- 3) 仮焼後の原料を乳鉢で 5 時間粉碎混合し、円柱ペレット状に加圧成型した。  
その後 850°C で 17 時間の仮焼を行った。
- 4) 3.と同様の処理を 900°C で 35 時間、940°C で 36 時間の条件で行った。
- 5) ターゲットを裏返し 990°C で 36 時間の本焼を行った。
- 6) 1 気圧の酸素気流中において 350°C で 48 時間加熱し酸素アニールを行った。
- 7) ターゲットを X 線回折法で測定し、異相が無いことを確認した。また理論  
密度比を計算したところ、90%以上であった。

##### (b) BaZrO<sub>3</sub> 及び BaSnO<sub>3</sub>

ターゲットの原料粉として BaZrO<sub>3</sub>(株式会社高純度化学製、純度 99%)または  
BaSnO<sub>3</sub>(同社製、純度 99%up)を使用した。

- 1) BaZrO<sub>3</sub> または BaSnO<sub>3</sub> の原料粉を必要量取り出し、メノウ乳鉢で 2 時間粉  
砕した後、ペレット状に加圧成形した。

- 2) 加圧成形した  $\text{BaZrO}_3$  または  $\text{BaSnO}_3$  を  $1000^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成した。
- 3) ターゲットを裏返し、さらに  $1200^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成した。
- 4) ターゲットを X 線回折法で測定し、異相が無いことを確認した。また理論密度比を計算したところ、90%以上であった。

(c)  $\text{BaHfO}_3$

ターゲットの原料粉として  $\text{BaO}_2$ (株式会社高純度化学製、純度 99%)、 $\text{HfO}_2$ (同社製、純度 98%)を使用した。

- 1)  $\text{BaO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  を所望の組成比となるように秤量した。それらをメノウ乳鉢で 4 時間混合した後、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間の仮焼を行った。
- 2) 仮焼後の原料を乳鉢で 3 時間粉碎混合し、円柱ペレット状に加圧成型した。その後  $1550^\circ\text{C}$  で 24 時間の本焼を行った。
- 3) ターゲットを裏返し  $1600^\circ\text{C}$  で 24 時間の本焼を行った。
- 4) ターゲットを X 線回折法で測定し、異相が無いことを確認した。また理論密度比を計算したところ、90%以上であった。

### 2.1.5 成膜基板

基板は表面形状や結晶性により薄膜の結晶性や成長様式などに大きく影響を与える。よって、薄膜を作製する際には、目的に応じた基板を選択する必要がある。基板に求められる基本的な性質には、

- 薄膜材料と反応が起こりにくい
- 薄膜材料と熱膨張係数が近い
- 薄膜材料と結晶構造が類似している
- 薄膜材料と格子ミスフィットが小さい
- 低誘電率、低誘電損失
- 成膜温度以下で構造相転移が無い

などが挙げられる。表 2.1 に REBCO 薄膜の基板として代表的な単結晶基板の諸性質及び SmBCO との格子ミスフィットを示す。本研究では  $\text{LaAlO}_3(100)$  単結晶基板及び  $\text{LSAT}((\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7})$  単結晶基板を用いた。 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$  と SmBCO の格子ミスフィットは 2.3% であり、熱膨張係数は  $12.6 \times 10^{-6} / \text{K}$  と SmBCO の  $12-13 \times 10^{-6} / \text{K}$  と同程度である。LAO は、約  $420^\circ\text{C}$  で立方晶 ( $>420^\circ\text{C}$ ) から三方晶 ( $<420^\circ\text{C}$ ) へ構造相転移し双晶となり、この双晶境界において段差が生

じる。REBCO 薄膜の成膜温度は 420°C 以上であるため、構造相転移によって成膜後の降温時に薄膜にクラックが発生することが知られている。本研究では次節で述べるブリッジ加工時に、目視で確認可能な双晶境界を避けてブリッジを配置することでクラックの影響を排除した。

LAO は構造相転移による不安定性から、バイクリスタル基板の作製が困難である。そのため本研究では第 5 章において LSAT バイクリスタル基板を用いた。図 2.3 にバイクリスタル基板の模式図を示す。本研究で用いたバイクリスタル基板は[001]チルト基板と呼ばれ、人工粒界を境に基板の<001>方向を中心軸として結晶格子が回転している。本研究では粒界傾角  $\theta$  が 5°及び 10°、15°の基板を使用した。

表 2.1 単結晶基板の諸性質及び SmBCO との格子ミスフィット

基板	晶系 (構造)	格子定数 [Å]	熱膨張係数 [10 <sup>-6</sup> /K]	格子ミスフィット [%]
SmBCO	立方晶 (ペロブスカイト)	3.88	12-13	-
MgO	立方晶 (NaCl)	4.21	13.5	-7.84
LaAlO <sub>3</sub>	三方晶 (擬ペロブスカイト)	3.79	12.6	2.37
LSAT	立方晶 (ペロブスカイト)	3.87	10	0.26
SrTiO <sub>3</sub>	立方晶 (ペロブスカイト)	3.91	11.1	-0.77

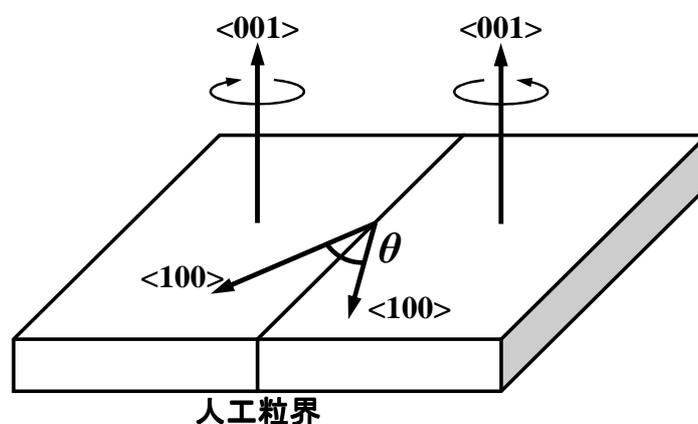


図 2.3 [001]チルトバイクリスタル基板の模式図

## 2.2 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の評価方法

本研究で作製した薄膜の評価方法を以下に示す。

- 結晶構造・・・  
X線回折(X-Ray Diffraction: XRD)法
- 表面形状観察・・・  
ダイナミックフォース顕微鏡(Dynamic Force Mode/Microscope: DFM)
- 組成分析・・・  
エネルギー分散型 X 線分析装置  
(Energy Dispersion type X-ray spectroscopy: EDX)
- 微細構造観察・・・  
透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)
- 超伝導特性: 直流四端子法

### 2.2.1 結晶構造の評価

作製した薄膜の結晶構造の評価には X 線回折(X-Ray Diffraction: XRD)法を使用した。XRD 法の原理を図 2.4 に示す。図に示すように、原子の整列している格子面に波長  $\lambda$  の X 線が  $\theta$  の角度で入射する場合を考える。この時、回折 X 線 A と B の間には  $2d\sin\theta$  の光路差が生じ、この光路差が X 線の波長の整数倍となるとき回折 X 線 A と B が互いに強め合う。この条件をブラッグの条件<sup>[9]</sup>と呼び、 $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $n$ : 整数)と表される。

本研究では、Rigaku 社製の表面構造評価用多機能 X 線回折装置 ATX-G を使用した。以下に  $2\theta$ - $\omega$  測定、Rocking curve 測定、 $\phi$ -scan 測定、逆格子マッピング測定について説明する。

#### 1) $2\theta$ - $\omega$ 測定

図 2.5 に  $2\theta$ - $\omega$  測定の概略図を示す。図のように X 線源から試料へ X 線を入射し、試料を回転させることで X 線の入射角  $\omega$  を変化させる。このとき検出器は

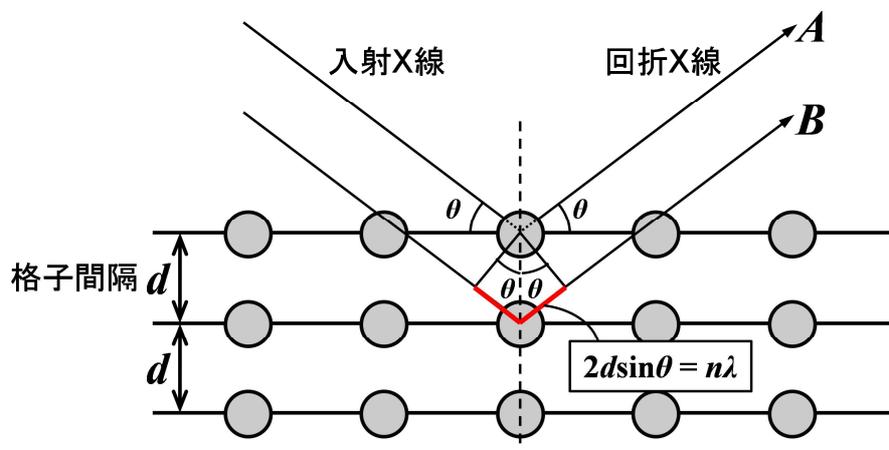


図 2.4 XRD 法の原理(ブラッグの回折条件)

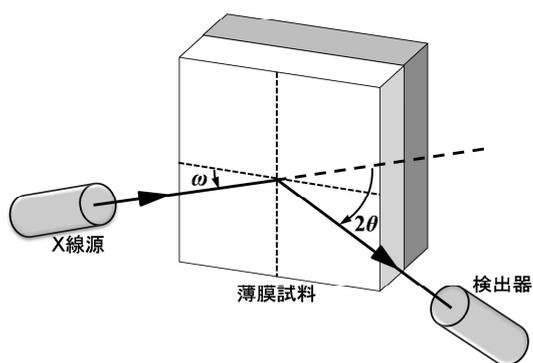


図 2.5  $2\theta$ - $\omega$  測定の概略図

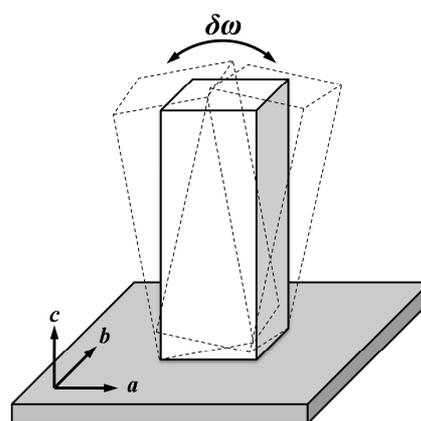


図 2.6  $c$  軸方位のばらつき

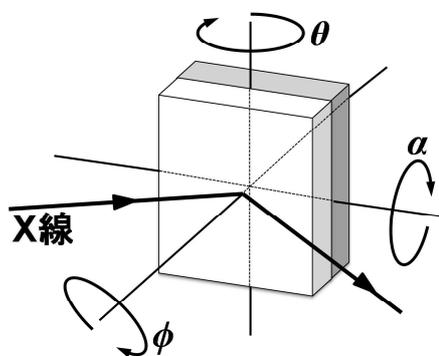


図 2.7  $\phi$ -scan 測定の概略図

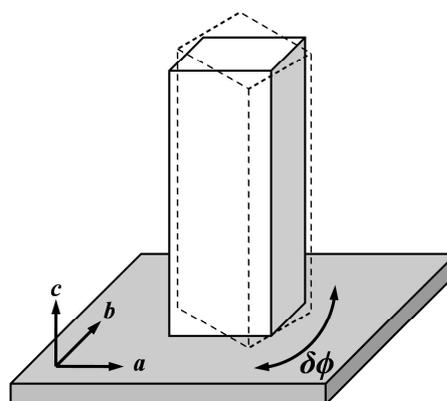


図 2.8 結晶面内方向の傾き

$\omega$  の2倍の  $2\theta$  移動させる。本研究では  $2\theta$  を  $5^\circ \sim 80^\circ$  の範囲で変化させ測定をした。この測定により薄膜の配向性、異相の有無、及び  $c$  軸長を評価することができる。正確な  $c$  軸長を算出するために、 $(00n)$ 面のピークから求めた  $c$  軸長を、以下に示す NR(Nelson-Riley)関数を横軸としてプロットし、最小 2 乗法を用いて NR 関数がゼロとなる外挿値から算出した。

$$NR \text{ function} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (2.1)$$

## 2) Rocking curve 測定

Rocking curve 測定では  $2\theta$ - $\omega$  測定で求めた  $(005)$ 面ピークの  $2\theta$  と  $\omega$  に検出器と試料角度を調節し、試料角度  $\omega$  を  $\pm 1^\circ$  の範囲で回転させて測定した。この測定では図 2.6 に示すように  $c$  軸方位のばらつきを評価できる。回折 X 線のピークの半値幅  $\delta\omega$  が小さいほど  $c$  軸方位のばらつきが小さいことを意味する。

## 3) $\phi$ -scan 測定

図 2.7 に  $\phi$ -scan 測定の概略図を示す。図の  $\alpha$  軸を回転させ適当な角度を持たせることで基板面に平行でない SmBCO(102)面からの回折を検出できる。さらにこの状態で基板面内において回転( $\phi$  軸)させることで、図 2.8 のように結晶粒の面内における回転を評価することができる。この測定で得られる回折 X 線ピークの半値幅  $\delta\phi$  が小さいほど、面内方向の結晶軸回転のばらつきが少なく、良好な面内配向をした結晶構造であることを意味する。

## 4) 逆格子マッピング測定

まず逆格子に関して説明する。実空間における結晶格子ベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  に対して逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  は

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (2.2)$$

で定義される。  $V$  は実格子の体積で、

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.3)$$

と表される。逆格子ベクトルによる逆格子空間は実格子空間に一義的に対応するため、逆格子空間を解析することは実格子つまり結晶格子を解析することと同義である。

逆空間が得られたら、図 2.9 に示すような Ewald 球を考える<sup>[10, 11]</sup>。Ewald 球とは、球の中心  $C$  から逆格子空間の原点  $O$  へ方向が入射 X 線方向と一致し、

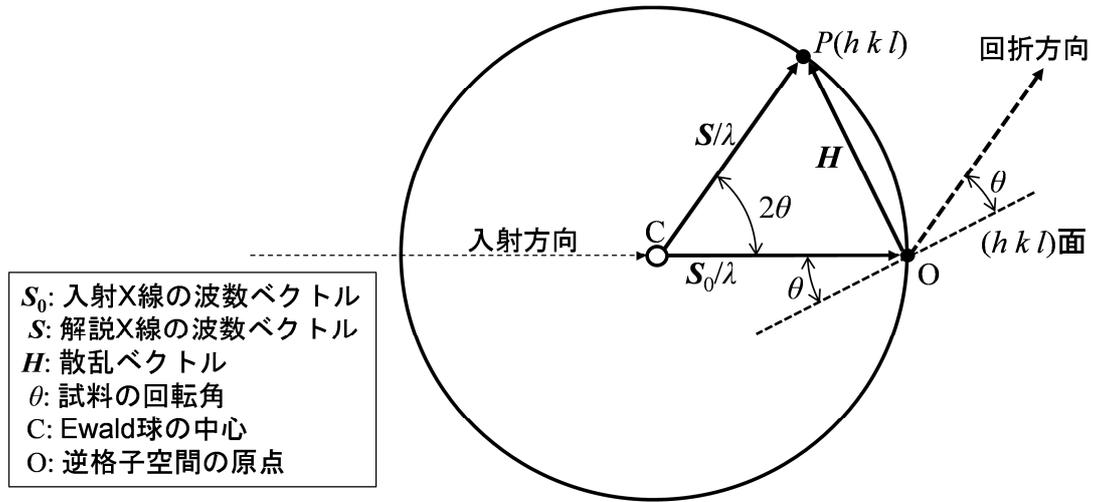


図 2.9 Ewald の回析球

半径が X 線の波長  $\lambda$  の逆数( $1/\lambda$ )の球である。任意の逆格子点への逆格子ベクトル  $H$  はミラー指数  $h, k, l$  を用いて

$$H(h, k, l) \equiv ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.4)$$

と表すことができる。この時、 $H$  は  $(hkl)$  で表される結晶面の散乱ベクトルである。ミラー指数  $h, k, l$  はそれぞれ整数をとるため、散乱ベクトルは逆格子点上にしか存在しない。図 2.9 の  $P$  は逆格子点を示しており、逆格子点が Ewald 球上に位置するように試料を回転させることでブラッグの条件が満たされる。ここで  $\theta$  は試料の回転角である。本研究では SmBCO 薄膜の  $(2011)$  面と  $(0211)$  面の逆格子点が Ewald 球と交わるように光学系を調整し測定を行った。

図 2.10 は SmBCO 薄膜の逆格子マッピング像の一例であり、逆空間における回析 X 線の強度分布を示す。図中の赤色部分が強く回折 X 線が得られた逆空間であり、それぞれ  $(0211)$  面と  $(2011)$  面の逆格子点に対応する。縦軸の  $Q_y$  は積層方向 ( $c$  軸方向) の逆格子ベクトルの大きさであり、横軸の  $Q_x$  は面内方向 ( $a, b$  面内) の逆格子ベクトルの大きさである。本研究内では、BMO 添加による SmBCO 母相への格子ストレスの影響を評価するために、 $2\theta-\omega$  測定から求めた  $c$  軸長だけでなく逆格子マッピングから  $a, b$  軸長を算出した。SmBCO の格子定数 ( $a, b, c$ ) と測定結果  $Q_x, Q_y$  には以下の関係が成り立つ。

$$Q_x = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2} \quad (2.5)$$

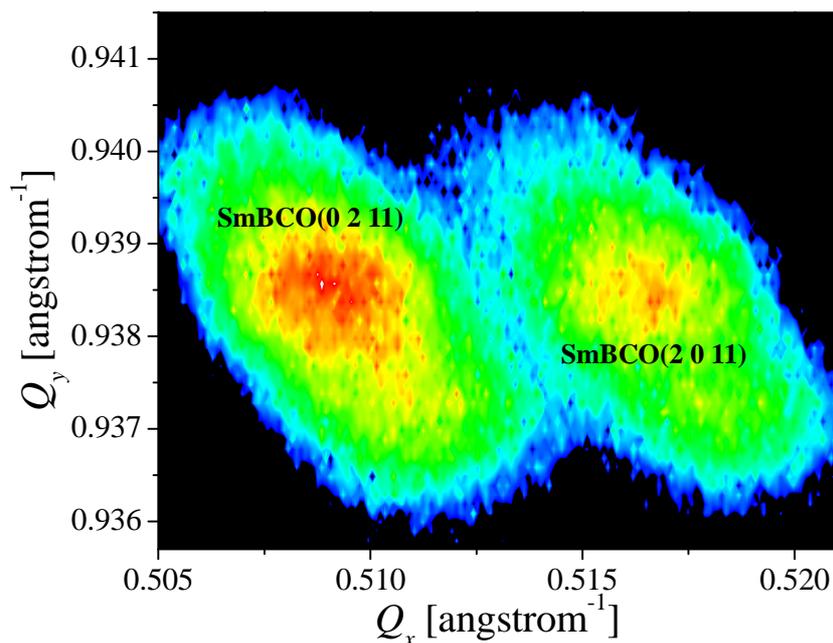


図 2.10 SmBCO 薄膜の逆格子マッピング像

$$Q_y = \frac{l}{c} \quad (2.6)$$

これらの式を用いて  $a$ 、 $b$  軸長を求めた。

### 2.2.2 表面形状観察

表面形状観察には、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製のダイナミックフォース顕微鏡(Dynamic Force Mode/Microscope: DFM) SPI3800Ne を使用した。図 2.11 に DFM の概略図<sup>[12]</sup>を示し、以下に DFM の観察原理を述べる。図中の X、Y、Z は、それぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向に対する試料位置制御用ピエゾ素子である。

カンチレバー背面に設置されているピエゾ素子によりカンチレバーを上下方向に強制振動させる。試料表面の凹凸により探針と試料の間の距離が変化すると、探針-試料間の原子間力が変化しカンチレバーの振幅が変化する。カンチレバーの振幅は、カンチレバー先端に照射したレーザー光の反射光の変化により検出する。振幅つまりは探針-試料間距離を一定に保つように、試料を  $z$  方向のピエゾ素子により上下させることで、試料表面の微小な凹凸を観察することができる。試料の走査は  $x$  及び  $y$  方向のピエゾ素子で制御している。

本論文内で示す SmBCO 薄膜の DFM 像は、成膜後チャンバーから取り出した試料、つまり、2.2.5 項で述べる  $O_2$  アニール前の試料表面を観察したものである。

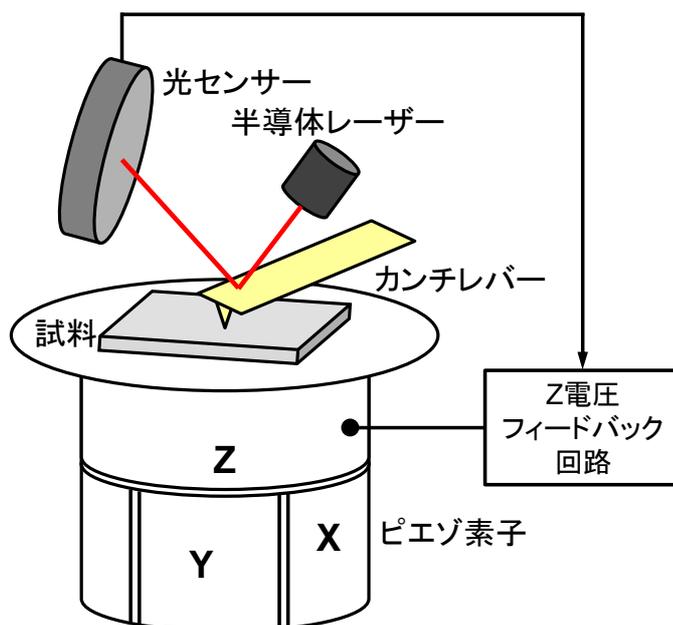


図 2.11 DFM の概略図

### 2.2.3 組成分析

作製した SmBCO 薄膜の Sm/Ba 組成比や BMO 添加量などの組成分析には、日立ナノテクノロジー社製の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)S-3400N に付随した OXFORD 社製のエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (Energy Dispersion type X-ray spectroscopy: EDX)Inca E2H により評価した。SEM は細束電子ビームを試料表面に走査し、放出される二次電子、反射電子及び試料吸収電流を輝度偏調信号として走査像を得る方法である。EDX では、電子線を照射する際に発生する特性 X 線のエネルギーを EDX により検出し、特性 X 線の波長と強度から試料に含まれる元素の種類と含有比率を同定することができる。

### 2.2.4 微細構造観察

超伝導薄膜の特性は、薄膜内部に導入されている結晶欠陥や粒界、析出物等の欠陥に影響される。特に磁場中超伝導特性はこれら様々な欠陥の数密度や形状、分布の影響を強く反映する。したがって、薄膜断面及び薄膜面内の微細組織を高分解能な透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いて観察する必要がある。本研究では特に、断面 TEM(cross-sectional TEM)観察により BMO 添加 SmBCO 薄膜内に導入された BMO の密度や大きさ、成長方向に

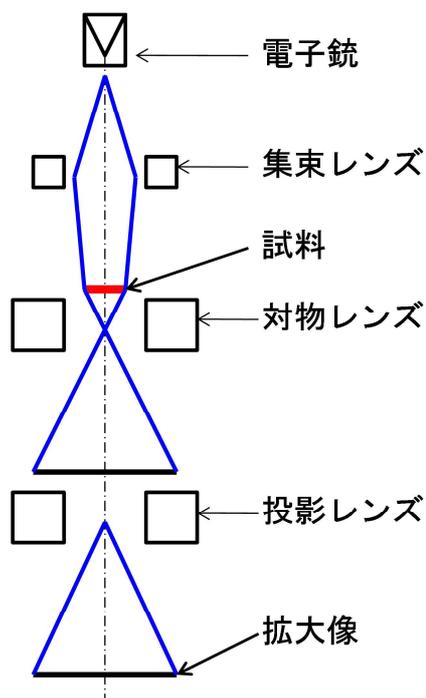


図 2.12 TEM 装置の構造

図 2.13 TEM 装置の外観  
(電力中央研究所)

について評価した。また、平面 TEM(plan-view TEM)観察により BMO の密度や  $ab$  面内における分布について評価を行った。図 2.12 に TEM 装置の構造を示し<sup>[13, 14]</sup>、図 2.13 に実際に観測する際に使用した装置(JEOL 2100F)の外観写真を示す。TEM では、薄片試料に高速の電子線(加速電圧 100 kV 以上)を照射し、試料を透過した電子波を対物レンズなどの電子レンズにより拡大し、顕微鏡像や電子線回折像を観察する。低倍率(数 1000 倍)で観察すると、試料の形態や転位、積層欠陥などの内部構造を調べることができる。また、高倍率(数 10 万倍から数 100 万倍)で観察すると、原子の配列を観察することができる。本研究において、SmBCO 薄膜の膜厚は主に低倍率 TEM 観察像を用いて測定した。本研究では、薄片試料を FIB(Focused Ion Beam)加工によって作製した。また、薄片加工試料の奥行き方向(電子線透過方向)の厚さは約 100 nm であった。

### 2.2.5 超伝導特性の評価

超伝導特性の評価にはカンタムデザイン社製の PPMS(Physical Property Measurement System)を用いて直流四端子法で行った。図 2.14 に本研究で使用した試料形状における直流四端子法の概略図を示す。直流四端子法は、電流測定用端子と電圧測定用端子を独立して設置するため、接触抵抗や導線の抵抗など

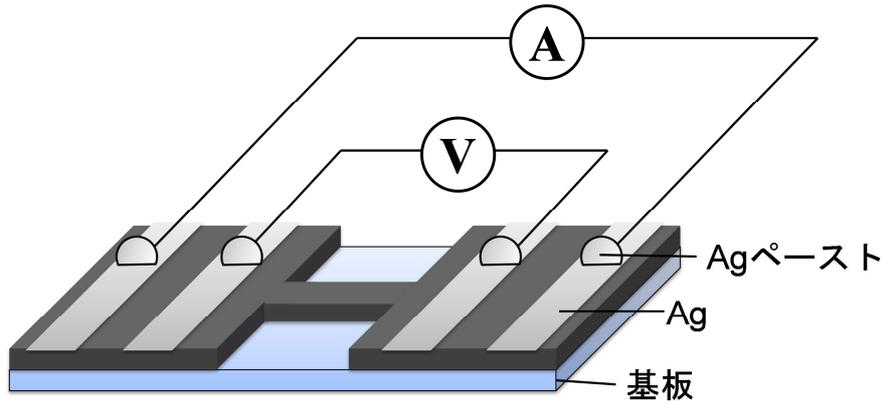


図 2.14 直流四端子法の概略図

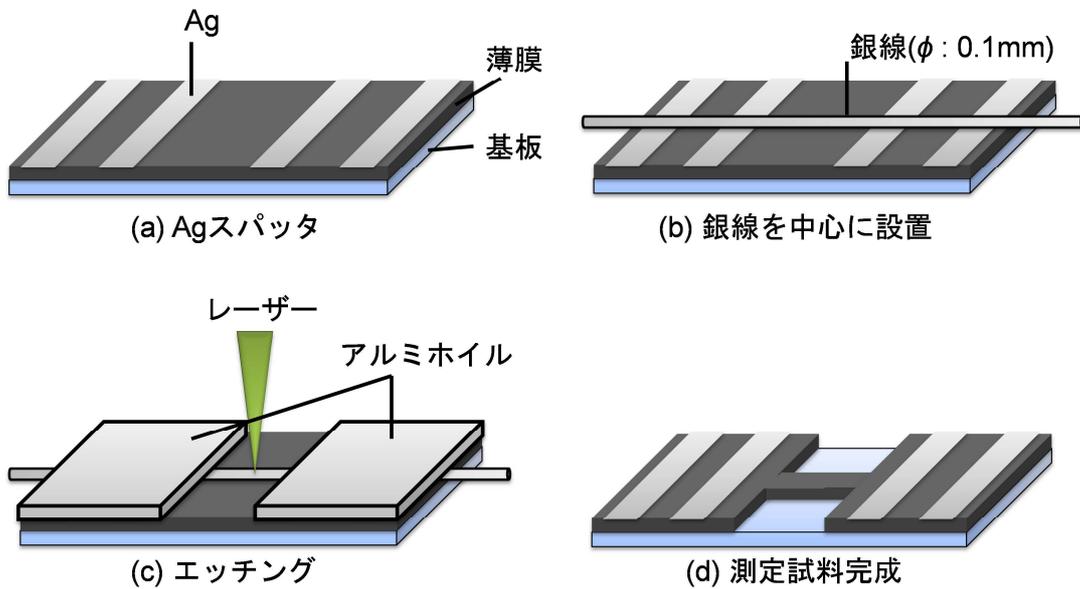


図 2.15 直流四端子法測定試料加工手順

の影響を無視でき、直流二端子法に比べ電気抵抗の非常に小さな試料の測定に適している。

本研究では、使用した PPMS の仕様上、2 A 以上の電流を流す事が出来ない。そのため測定試料に幅 0.1 mm 長さ 1 mm のブリッジ加工を施す事で試料断面積を小さくし、試料に流れる電流を制限した。以下に試料の加工手順を述べる。

図 2.15(a)~(d)に試料の加工手順を示す。まず(a)のように Ag スパッタを行う。次に(b)のように試料中心に直径が 0.1 mm の銀線を置き、(c)のようにアルミホイルを用いて試料中心以外を覆い、銀線を固定する。そして露出した中心付近にレーザーを照射しエッチングを行う。エッチング終了後、アルミホイルや銀線を試料を傷つけないように取り外すと(d)のような形状の試料に加工することが

できる。加工終了後 SmBCO の酸素量を最適化するために、 $350^{\circ}\text{C}$  で 1.5 時間の  $\text{O}_2$  アニールを施した。

本研究では第 5 章においてバイクリスタル基板を用いている。バイクリスタル基板を加工する場合は、人工粒界がブリッジの中心付近かつブリッジと垂直に位置するように加工した。

次に PPMS の各種測定法について述べる。

### 1) $T_c$ 及び不可逆磁場( $B_{\text{irr}}$ )測定

$T_c$  及び不可逆磁場( $B_{\text{irr}}$ )は、様々な磁場条件下において  $95\text{ K}$  から  $0.3\text{ K/min}$  で温度を下げながら、試料に  $0.01\text{ mA}$  の電流を流し、電圧電極間の電圧を測定し、電気抵抗率の温度依存性から求めた。ここで、各磁場において電気抵抗率  $\rho$  が  $0.01\text{ }\mu\Omega\text{cm}$  となる温度を  $T_c$  と定義した。なお、 $B_{\text{irr}}$  曲線は磁場に対する  $T_c$  曲線である。

### 2) $J_c$ 測定

$J_c$  の測定は試料の電流-電圧( $I$ - $V$ )特性を測定し、電圧端子間に発生した電界  $E$  が  $1\text{ }\mu\text{V/cm}$  となる電流値を  $I_c$  とし、 $I_c$  をブリッジ部分の断面積で割った値を  $J_c$  とした。 $J_c$  の磁場依存性を測定する際の磁場は測定試料の基板表面法線方向に印加した。

### 3) $J_c$ の磁場印加角度依存性測定

$J_c$  の磁場印加角度依存性の測定は図 2.16 に示すように、試料を回転させることで基板表面法線と印加磁場  $B$  のなす角度  $\theta$  を  $-10^{\circ} \sim 130^{\circ}$  で変化させ  $J_c$  を測定した。この時、ローレンツ力が最も強く働く条件下で測定するため、 $B$  と  $J$  が常に垂直になるように試料を設置した。

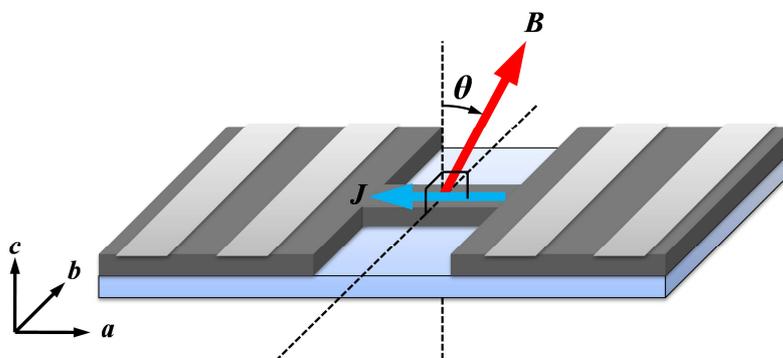


図 2.16 磁場印加方向の概略図

PPMS は装置の仕様上、最大電流(~ 2 A)と最大磁場(~ 9 T)に制限がある。つまり、9 T を超える高磁場条件下の測定と、 $J_c$  が著しく増加する低温下の測定が困難である。REBCO 線材の応用において低温かつ高磁場の超伝導特性を理解することは非常に重要であるため、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おいて、最高 17 T までの高磁場の下で低温における測定を行った。図 2.17 に測定装置(20T-SM:  $I \leq 20A$ ,  $B \leq 17 T$ )の外観、図 2.18 にサンプルを設置するプローブの先端部を示す。測定原理は PPMS と同様である。以下に、PPMS を用いた測定とは大きく異なる、20T-SM における低温超伝導特性測定時特有の実験工程を示す。

### 1. 試料の取り付け

図 2.18 に示したプローブの先端部に、図 2.15 と同様のブリッジ加工を施した試料を取り付ける。低温測定では非常に大きな電流を流すため、電流端子と試料の接着面で発熱が生じやすい。そこで、電流端子に厚さ 0.05 mm 銅箔を用い、電流端子と薄膜の接触面積を増加させるとともに密着性を高めた。また、電流

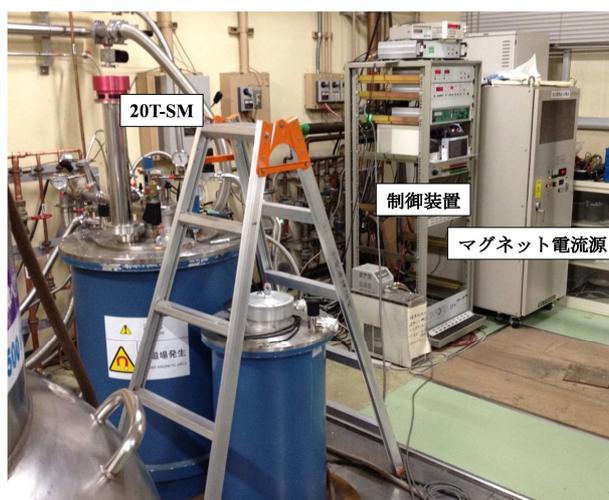


図 2.17 20T-SM の外観



図 2.18 プローブの先端部

端子である銅箔と試料の接着には銀ペーストを用いた。

## 2. $I$ - $V$ 曲線の測定

前述のように低温測定では非常に大きな電流を流す。そのため、電流端子接触面における発熱量や、超伝導体に抵抗が発生した際の発熱量が大きく、僅かな時間の通電においても試料温度が上昇する。 $I$ - $V$  曲線の測定は流す電流量を増加させながら電圧をモニターするが、各プロットを連続して測定すると試料温度が上昇し続ける。そのため、測定間に最大 1 分間のインターバルを置き、試料温度が安定した後に次の測定を行った。

## 参考文献

- [1] 小林猛, 秋吉秀樹, 佐藤一成: プラズマ・核融合学会誌 **76** (2000) 1145.
- [2] H. Ishibashi, S. Arisaka, K. Kinoshita and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 4971.
- [3] X. Fang, M. Tachiki and T. Kobayashi: J. Appl. Phys. **85** (1999) 2402
- [4] 田沼静一, 家泰弘: 「高温超伝導体とエキゾチック超伝導体」(共立出版株式会社, 1998) pp.168-170.
- [5] 立木昌, 藤田敏三: 「高温超伝導の科学」(裳華房, 1999) p.411.
- [6] K. Kinoshita, H. Ishibashi and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 417.
- [7] M. Tachiki and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 3642.
- [8] T. Yoshimura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, R. Kita, K. Suzuki and T. Takeuchi: Physica C **471** (2011) 947.
- [9] 日本分析化学会: 「機器分析ガイドブック」(丸善株式会社, 1996) pp.580-581.
- [10] 安岡 則武: 「これならわかる X線結晶解析」(化学同人, 2002)
- [11] 大橋 裕二: 「化学新シリーズ X線結晶構造解析」(裳華房, 2005)
- [12] 「SPM(走査型プローブ顕微鏡)ユーザースクールテキスト Ver.2」(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 分析応用技術部, 2007)
- [13] 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, 1997)
- [14] 進藤 大輔, 及川 哲夫: 「材料評価のための分析電子顕微鏡法」(共立出版, 1999)

## 第三章

# 様々な BaHfO<sub>3</sub> 添加量で作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 超伝導特性及び微細構造観察

### 3.1 緒言

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO)線材は、SMES や MRI、ITER 等の高磁場を発生可能な超伝導マグネットへの応用が期待されている<sup>[1]</sup>。そのため、応用機器の性能向上及び安定した運転に向けては、高磁場下において高い臨界電流密度  $J_c$  を示す線材の開発が求められている。

第 1 章で述べたように、REBCO 線材の磁場中超伝導特性向上には人工ピンニングセンター(APC)の導入が有効であり<sup>[2]</sup>、様々な APC の中でも BaMO<sub>3</sub>(BMO) ナノロッドがその優れた磁束ピンニング力と数密度や太さの制御性から応用に期待されている<sup>[3-7]</sup>。BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜の磁場中超伝導特性は、ナノロッドの形状や数密度に強く依存することが知られており、高磁場下で  $J_c$  を向上させるためにはナノロッド数密度つまりはマッチング磁場  $B_\phi$  の向上が有効であると考えられる。BMO ナノロッドの数密度を増加させる方法としては、BMO 添加量を増加させる方法<sup>[8]</sup>と成膜基板温度を低下させる方法<sup>[9]</sup>が知られている。これまでに報告されている各種 BMO 添加 REBCO 薄膜におけるマッチング磁場は 2 T 程度、ナノロッド数密度にして 1000 / $\mu\text{m}^2$  程度の場合が多い。最高値は Mele らによって報告された 8 wt.% BaSnO<sub>3</sub> 添加 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における 14.6 T であるが、大幅な  $T_c$  の低下により 77 K における超伝導特性は非常に低い<sup>[8]</sup>。BMO ナノロッドの導入は REBCO 薄膜の磁場中  $J_c$  を向上させる反面、超伝導体積率の減少や臨界温度  $T_c$  の低下など超伝導特性を劣化させる<sup>[8]</sup>。そのためある一定の温度下における超伝導特性には、これらのバランスにより BMO 添加量の最適値が存在する。

本章では、BMO 添加 REBCO 薄膜の高磁場下における  $J_c$  向上を目的として、BMO 添加量を変化させることでナノロッド数密度を制御し最適 BMO 添加量を探索した。また、超伝導特性評価及び微細構造観察から、磁場中超伝導特性向

表 3.1 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製条件

パラメータ	条件
成膜方法	PLD 法
レーザー波長	248 nm (KrF)
レーザー周波数	10 Hz
エネルギー密度	1.7 J/cm <sup>2</sup>
酸素分圧	400 mTorr
基板	LaAlO <sub>3</sub> (100)
ターゲット	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> BaHfO <sub>3</sub>
成膜基板温度	920°C
ターゲット-基板間距離	70 mm
BaHfO <sub>3</sub> 添加量	0.0, 1.0, 2.3, 3.7, 4.9, 7.2 vol.%
膜厚	350 - 800 nm

上以外にナノロッド導入が REBCO 薄膜に与える各種影響に関しても検討した。BMO 及び REBCO 材料には、これまでの我々の研究において優れた磁場中超伝導特性を示している BaHfO<sub>3</sub>(BHO)及び SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(SmBCO)を使用した<sup>[10, 11]</sup>。

### 3.2 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

表 3.1 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の成膜条件を示す。全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜は KrF エキシマレーザー(248 nm)を用いた PLD 法により LaAlO<sub>3</sub>(100) (LAO) 単結晶基板上に作製した。BHO 添加量を除く成膜条件は全ての薄膜において統一した。特に成膜基板温度は、SmBCO 薄膜作製条件としては比較的高い 920°C に設定している。BHO 添加方法にはターゲット交換法を用い、BHO 添加量は SmBCO ターゲットと BHO ターゲットへのレーザー照射数比により制御し 1.0 ~ 7.2 vol.% で作製した。比較のために無添加 SmBCO 薄膜(0.0 vol.%)を同条件で作製した。膜厚は、断面 TEM 観察から 350 ~ 800 nm であった。

### 3.3 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶性及び微細構造観察

まず、作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の結晶性を XRD 測定により評価し、

薄膜内に導入されている BHO ナノロッドの形状や数密度、分布を評価するために断面 TEM 及び平面 TEM により微細構造観察を行った。

### 3.3.1 結晶性の評価

2 $\theta$ - $\omega$  及び  $\phi$ -scan 測定の結果から、作製した全ての薄膜において SmBCO が LAO 基板上に (001)[100]SmBCO// (001)[100]LAO の方位関係でエピタキシャル成長していることが確認され、*a* 軸配向粒等の異相は確認されなかった。また、BHO 添加 SmBCO 薄膜の 2 $\theta$ - $\omega$  測定においては、BHO の (002) 面回折ピークが観察され、BHO が LAO 基板上に配向していることが確認された。

図 3.1 に  $\Delta\omega$  及び  $\Delta\phi$  の BHO 添加量依存性を示す。全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $\Delta\omega$  及び  $\Delta\phi$  は BHO 添加量に依存せず、それぞれ 0.1° 及び 1.4° 程度であった。さらに、無添加薄膜とも同程度であることから、BHO ナノロッドの導入は SmBCO 母相の結晶性及び配向性に影響を与えないことが確認された。

### 3.3.2 断面 TEM 観察

図 3.2 に (A)1.0 vol.%、(B)3.7 vol.% 及び (C)4.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の低倍率断面 TEM 観察像を示し、(A')(B')(C') にそれぞれを同程度のスケールで観察した高倍率観察像を示す。低倍率観察像から、全ての薄膜において BHO が黒色のコントラストで示されるナノロッドを形成していること、さらに BHO 添加量

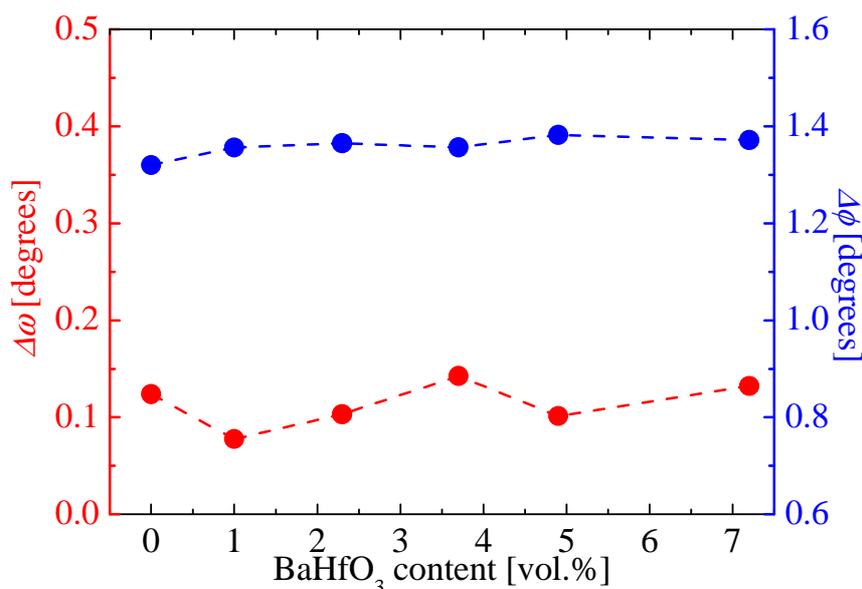


図 3.1 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶性 ( $\Delta\omega$ ,  $\Delta\phi$ ) の BHO 添加量依存性

第三章 様々な  $\text{BaHfO}_3$  添加量で作製した  $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の超伝導特性及び微細構造観察

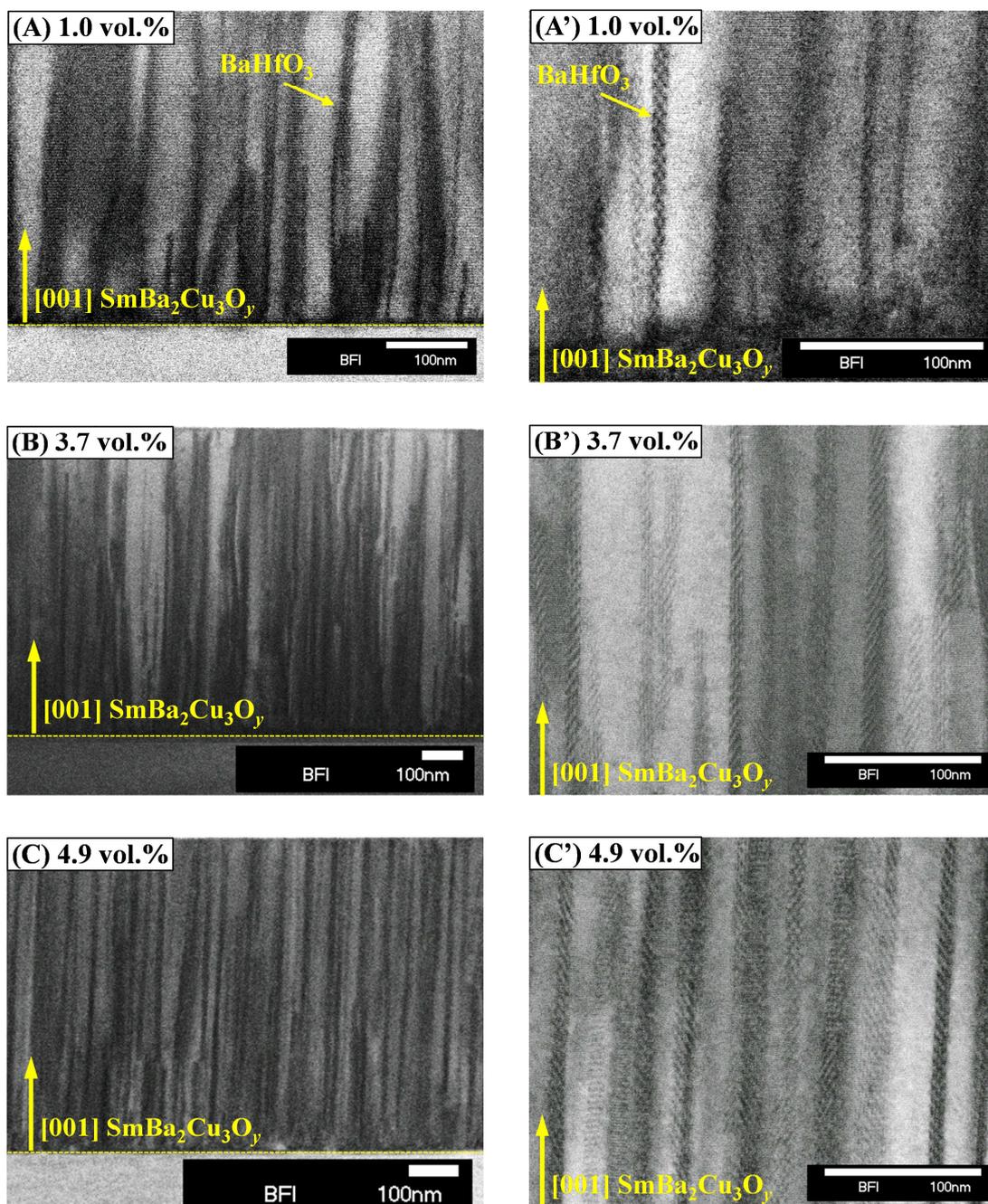


図 3.2  $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の断面 TEM 観察像  
低倍率観察像: (A) 1.0 vol.% (B) 3.7 vol.% (C) 4.9 vol.%  
高倍率観察像: (A') 1.0 vol.% (B') 3.7 vol.% (C') 4.9 vol.%

の増加に伴いナノロッド数密度が増加していることが確認された。BHO 添加量の変化に伴うナノロッド形状の変化は観察されず、全ての薄膜において BHO ナノロッドが基板表面から薄膜表面に向かい連続的かつ直線的に成長していた。また、全ての薄膜でナノロッドは基板に対して垂直、つまり SmBCO 母相の *c* 軸と概ね平行に成長していた。上記のように同じ成膜温度で作製した場合 BMO 添加量にナノロッドの形状が依存しないことは、BaSnO<sub>3</sub> 添加 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜においても報告されている<sup>[5]</sup>。さらに、本研究のように比較的高い成膜基板温度で作製した SmBCO 薄膜内で、ナノロッドが直線的かつ連続的に導入された結果は Ozaki らによる BaZrO<sub>3</sub> 添加 SmBCO 薄膜における報告と一致している<sup>[9]</sup>。本研究における 3 つの薄膜の観察結果及びこれまでの報告結果から、TEM 観察を実施しなかった 2.3 vol.% 及び 7.2 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜においても、BHO ナノロッドは同様の形状で導入されていると推察される。

図 3.2(A')、(B') 及び (C') に示した高倍率観察像では、全ての薄膜に導入されている各 BHO ナノロッド内に同方向のモアレ縞が観察され、全ての BHO ナノロッドが SmBCO 母相内でエピタキシャル成長していることが確認された。また、BHO ナノロッドを除き SmBCO 母相内に 77 K におけるピンニングセンターとして働く大きな欠陥等は観察されなかった。

### 3.3.3 平面 TEM 観察像

図 3.3 に (A) 3.7 vol.% 及び (B) 4.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の低倍率平面 TEM 観察像を示し、(A') 及び (B') にそれぞれの高倍率観察像を示す。両薄膜の低倍率観察像において、黒色の斑点で示される BHO ナノロッドが SmBCO の *ab* 面内に無数に存在しており、3.7 vol.% 薄膜と比較し 4.9 vol.% 薄膜における BHO ナノロッド数密度が多くなっている。4.9 vol.% 薄膜の観察像内に矢印で示した領域は、Ba-Cu-O 系の析出物や 45 度回転粒、*a* 軸配向粒等と考えられ、BHO ナノロッドの導入により生じたものではなく、REBCO 薄膜に元来形成されやすい乱れである。これらは薄膜表面付近に形成されやすく<sup>[12, 13]</sup>、4.9 vol.% 薄膜の観察像内にのみ存在する理由としては、TEM 観察試料の切り出し位置が薄膜表面近傍であったことなど、測定時の偶発的な理由であると考えられる。どちらの薄膜においても、*ab* 面内におけるナノロッドの分布に規則性は観察されず、ランダムに配置していると考えられる。

図 3.3(A')(B') に示した高倍率観察像においても、低倍率像と同様の添加量増加に伴うナノロッド密度の増加や、ランダムなナノロッドの面内分布が観察された。ナノロッドの断面形状はどちらの薄膜においても概ね円形である。*c* 軸方向から傾いて成長している BMO ナノロッドを平面 TEM により観察すると、観察

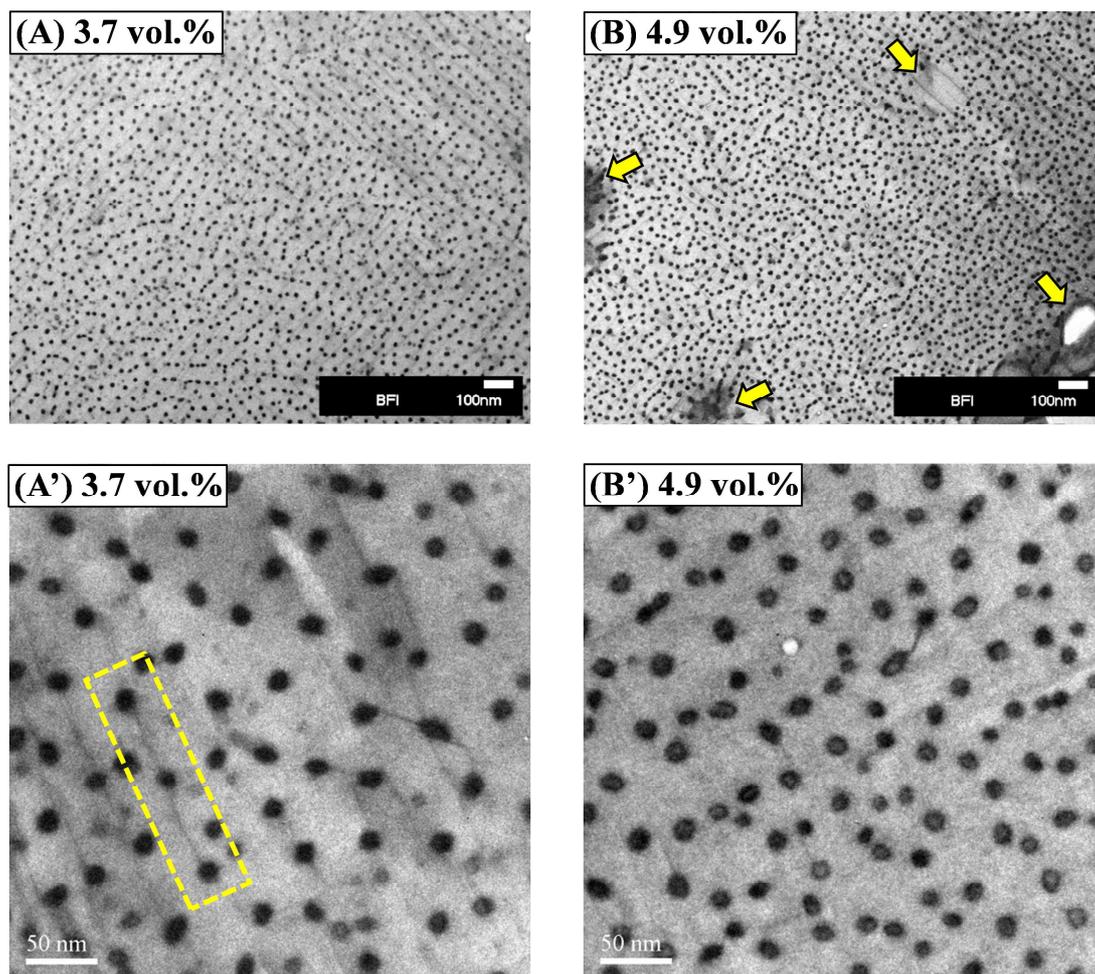


図 3.3  $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の平面 TEM 観察像  
低倍率観察像: (A) 3.7 vol.% (B) 4.9 vol.%  
高倍率観察像: (A') 3.7 vol.% (B') 4.9 vol.%

像上では楕円形に投影される<sup>[14]</sup>。したがって、ナノロッドが円形に観察された 3.7 vol.% 薄膜と 4.9 vol.% 薄膜のどちらにおいても、ナノロッドが  $c$  軸方向から傾かず成長していると考えられ、断面 TEM 像の観察結果と一致する。

図 3.3(A')内に黄色破線枠で囲む領域において、細い直線上に配置している 3 本の BHO ナノロッドが観察された。同様の箇所はどちらの薄膜でも数多く観察されている。この細い直線は  $\text{SmBCO}$  母相の双晶境界であり、酸素量が  $y=7$  に近く  $a$  軸長と  $b$  軸長の異なる REBCO 薄膜内には高密度に存在する。双晶境界は REBCO 薄膜に十分な酸素が導入された際に形成される。本研究では薄膜作製後に行う  $\text{O}_2$  アニール時に形成されると考えられる。一方、BMO ナノロッドは REBCO 薄膜の成長段階つまり薄膜作製時に形成されている。したがって、双晶境界上にナノロッドが成長したのではなく、ナノロッド間に双晶境界が形成さ

れたと考えられる。REBCO における双晶境界は、試料に印加される圧縮歪や引張歪さらには試料内部の格子ストレスに敏感であり<sup>[15]</sup>、最近では外部応力の印加による双晶境界の制御が報告されている<sup>[16, 17]</sup>。また、REBCO 母相と BMO ナノロッドの界面付近には、REBCO-BMO 間の格子不整合により転位や格子歪が生じている。そのため、双晶境界と BMO ナノロッドの位置関係に相関があると推察される。

図 3.4 に BHO ナノロッドの *ab* 面内における数密度( $\rho_{\text{BHO}}$ )及びナノロッドの平均直径( $d_{\text{BHO}}$ )の BHO 添加量依存性を示す。また、(1.32)式を用いて算出したマッチング磁場を各ナノロッド数密度のプロットに添えて示す。3.7 vol.% 薄膜及び 4.9 vol.% 薄膜の数密度と直径は平面 TEM 観察像より算出した。その他の薄膜における数密度は、Br-CH<sub>3</sub>OH エッチングにより表面に BHO ナノロッドの先端を露出させた試料の表面 DFM 観察像からカウントした。直径は添加量(vol.%)と数密度より計算し、実験結果と区別するため白抜きのプロットで示した。ナノロッド数密度及びマッチング磁場は BHO 添加量の増加に伴い単調増加した。一方で、ナノロッドの平均直径は 1.0 vol.% 薄膜では 6 nm 程度であるが、他の薄膜では 12 nm 程度と BHO 添加量に依存しない結果となった。

BMO ナノロッドの成長メカニズムは未解明であり、数密度や直径を決定する支配因子は明らかではないが、図 3.4 の結果及び 1.5.2 項に示した薄膜成長を基に考察すると、BHO 添加量の増加に伴い BHO の過飽和度が高くなるため、核

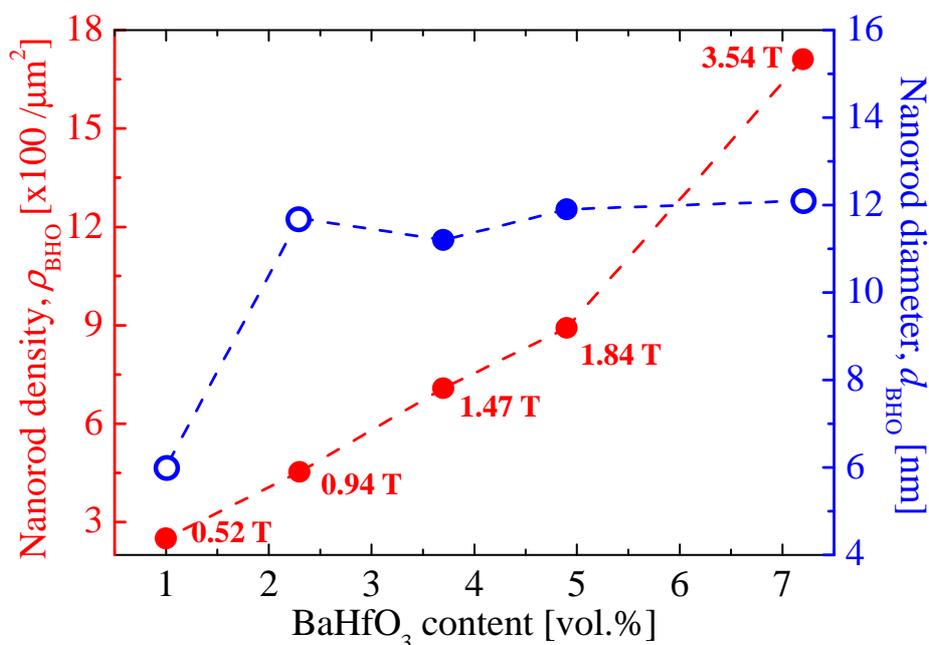


図 3.4 BaHfO<sub>3</sub> ナノロッドの数密度( $\rho_{\text{BHO}}$ )及びナノロッドの平均直径( $d_{\text{BHO}}$ )の BaHfO<sub>3</sub> 添加量依存性。テキストはマッチング磁場( $B_\phi$ )を示す。

生成頻度が増加しナノロッド数密度は増加する。一方、過飽和度の増加に伴い BHO の *ab* 面内における成長速度も増加し直径は大きくなるが、SmBCO 母相の結晶粒に成長を妨げられるため、ある直径で飽和すると推察される。

### 3.4 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の自己磁場中超伝導特性

本節では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の外部印加磁場がゼロの状態である自己磁場下における超伝導特性について議論する。

#### 3.4.1 自己磁場下における臨界温度 $T_c$ 及び *c* 軸長

図 3.5 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  及び SmBCO の *c* 軸長の BHO 添加量依存性を示す。BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  は無添加薄膜の 92.4 K と比較し、3.7 vol.% までは同程度またはそれ以上の値を示し、4.9 vol.% 薄膜では僅かに低下、7.2 vol.% 薄膜では 90.7 K と 1 K 以上低下した。1.0 vol.% 薄膜の  $T_c$  は 93.4 K と無添加薄膜と比較し 1 K 向上しているが、無添加 SmBCO 薄膜においても 93 K を超える  $T_c$  を示す試料は確認されているため、BHO ナノロッドの導入により  $T_c$  が向上したのではなく、無添加薄膜と同程度であると判断した。

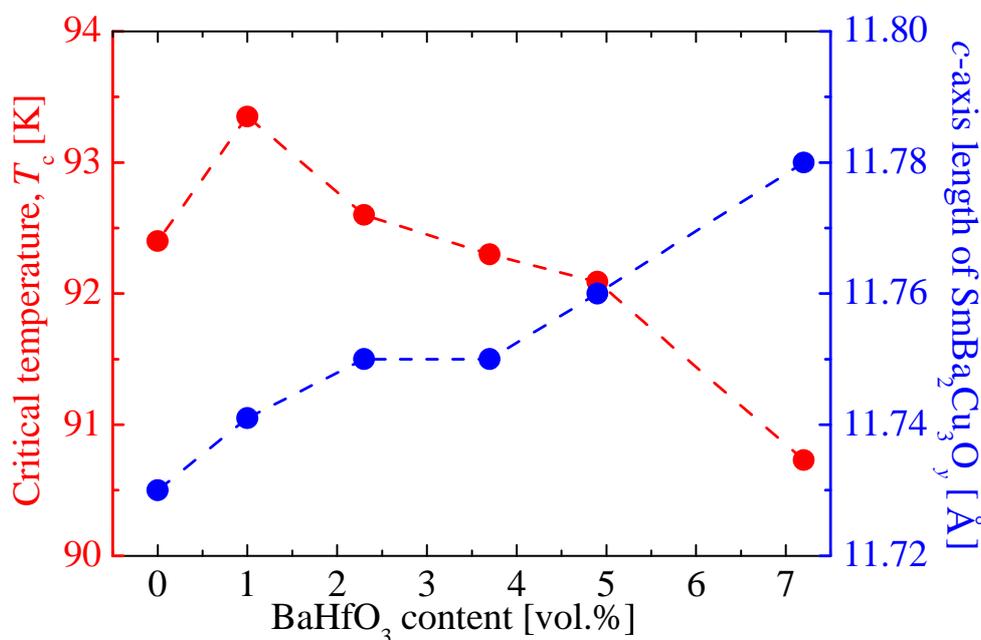


図 3.5 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $T_c$  及び SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 母相 *c* 軸長の BaHfO<sub>3</sub> 添加量依存性

一般的に BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜では、ナノロッド導入量の増加に伴い  $T_c$  が低下することが知られている<sup>[8, 9]</sup>。また、BMO ナノロッド導入量の増加に伴い REBCO 母相の  $c$  軸長が伸長する。Gurevich らは、転位や結晶粒界等の欠陥周辺に生じる歪によって CuO<sub>2</sub> 面のキャリアが減少し、REBCO の  $T_c$  が低下すると報告している<sup>[18]</sup>。BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜においても、同様の機構で  $T_c$  が低下していると考えられている。本章 3 節で示したように、BMO は REBCO 母相内でエピタキシャル成長しているため、REBCO-BMO 界面には格子不整合に起因する歪が生じる。BHO と SmBCO の場合、1 unit-cell あたりのバルク体における  $c$  軸長がそれぞれ 4.17 Å と 11.73 Å であり、BHO を 3 unit-cell 積み重ねた 12.51 Å と比較し、 $c$  軸長の短い SmBCO は引張応力を受け伸長すると考えられる。実際に、図 3.5 において SmBCO の  $c$  軸長は BHO 添加量の増加に伴い伸長している。BaSnO<sub>3</sub> ナノロッドを導入した YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の報告では<sup>[8]</sup>、 $c$  軸長の伸長と  $T_c$  の低下は BSO 添加量の増加に伴い連続的に生じている。しかし、本研究では  $c$  軸長は連続的に伸長するが、少なくとも 3.7 vol.% 薄膜までは  $T_c$  は低下していない。この原因としては、 $c$  軸長がある閾値を超えた場合に  $T_c$  の低下が生じる可能性や、 $T_c$  低下が  $c$  軸長の伸長と無関係である可能性等が考えられる。

これまでの研究では、BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜における  $T_c$  低下の決定的な原因は明らかにされていないため、本論文第 4 章では様々な BMO を用い SmBCO 薄膜における  $T_c$  低下原因について検討する。

### 3.4.2 自己磁場下における臨界電流密度 $J_c^{\text{self}}$

図 3.6 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K 自己磁場下における  $J_c$  の BHO 添加量依存性を示す。無添加薄膜の 3.3 MA/cm<sup>2</sup> と比較し、3.7 vol.% 薄膜までの低添加量では  $J_c^{\text{self}}$  が大幅に向上し、3.7 vol.% 薄膜では 6.2 MA/cm<sup>2</sup> と倍程度向上している。これまでの報告の多くは、BMO ナノロッドの導入により  $J_c^{\text{self}}$  は低下すると報告されている。原因としては、BMO ナノロッドの導入により  $T_c$  が低下することや、REBCO-BMO 界面に生じた格子歪が弱結合として振舞うためであると考えられている<sup>[18]</sup>。本研究においても 4.9 vol.% 薄膜と 7.2 vol.% 薄膜では  $J_c^{\text{self}}$  が上記の理由で低下したと考えられる。

一方で、低添加量の BHO ナノロッドの導入により  $J_c^{\text{self}}$  が向上する結果は、久保らによって YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜においても確認されており<sup>[19]</sup>、パーティクル状に導入された BHO による自己磁場の磁束ピン止めや、BHO 添加が粒界への異相偏析を抑制し、キャリアの移動度が向上したためであると推察されている。BHO 添加 SmBCO 薄膜では断面 TEM 観察から、パーティクルを形成した BHO は確

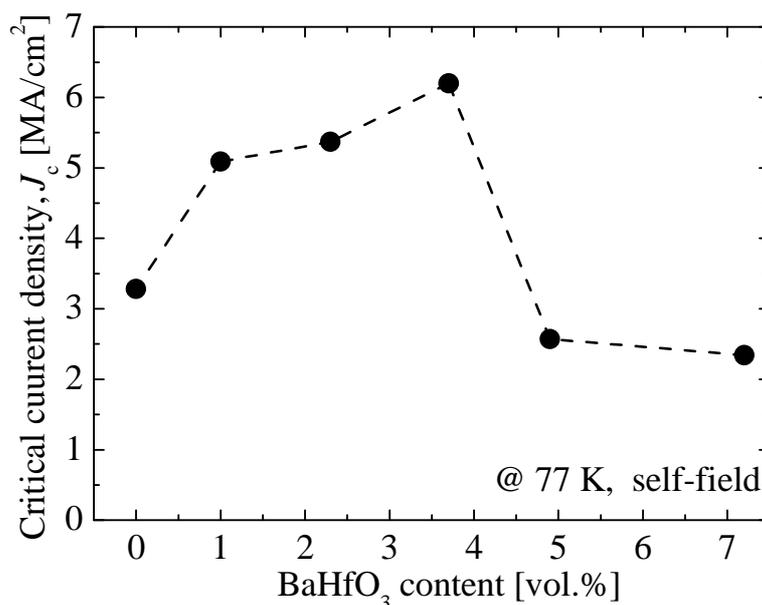


図 3.6 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 77 K 自己磁場下における J<sub>c</sub> の BaHfO<sub>3</sub> 添加量依存性

認されておらず、ランダムピンが有効に働くとされる低磁場の磁束ピン止めが無添加薄膜と比較して向上したとは考え難い。したがって、BHO ナノロッドの導入により、SmBCO 薄膜の粒界電流特性が向上している可能性が高い。BHO 添加 SmBCO 薄膜の粒界電流特性に関しては、本論文第 5 章にてバイクリスタル基板上に作製した薄膜の人工粒界を用いて詳細に検討する。

### 3.5 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性

本節では、BHO 添加 SmBCO 薄膜における BHO ナノロッドの導入効果が、最も顕著に表れる各種磁場中超伝導特性について議論する。

#### 3.5.1 不可逆磁場曲線

図 3.7 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $B//c$  における不可逆磁場曲線を示す。(a)に 1.0 及び 2.3、3.7 vol.% 薄膜と無添加薄膜の不可逆磁場曲線を示し、(b)に 3.7 及び 4.9、7.2 vol.% 薄膜と無添加薄膜の不可逆磁場曲線を示す。また、(a')及び(b')はそれぞれ(a)と(b)の低磁場高温領域の拡大図である。全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の低磁場領域に、不可逆磁場曲線の傾きが急峻になる領域が観察された。同様の挙動は、重イオン照射欠陥<sup>[20-24]</sup>や Au ナノロッド<sup>[25]</sup>、BMO ナノロッド<sup>[9, 26]</sup>

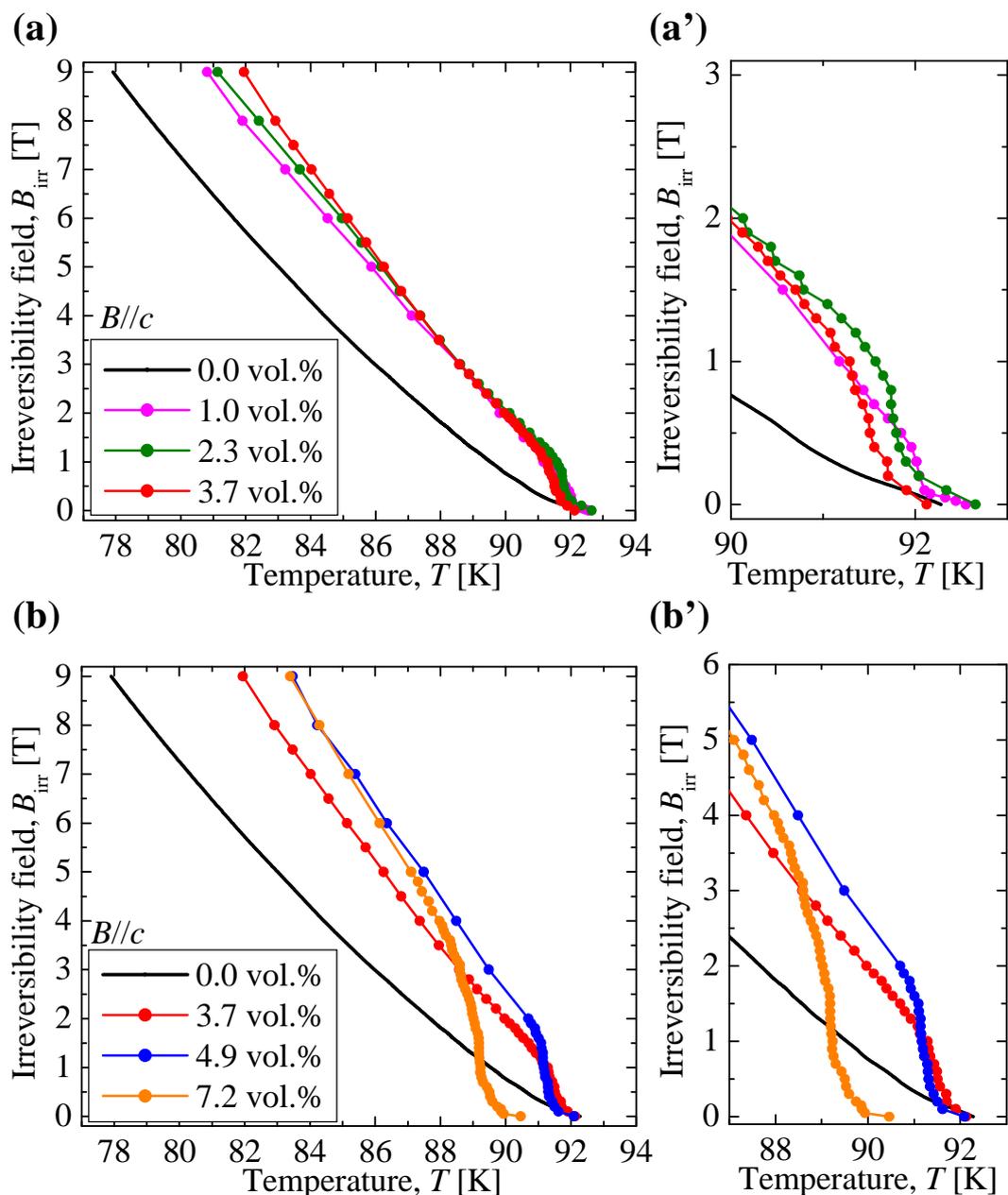


図 3.7  $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の  $B/c$  における不可逆磁場曲線  
 (a) 0.0、1.0、2.3 及び 3.7 vol.% 薄膜  
 (b) 0.0、3.7、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜  
 (a')と(b')はそれぞれ (a)と(b)の低磁場高領域拡大図

等の  $c$  軸相関性の強い柱状欠陥( $c$  軸相関ピン)を導入した REBCO 薄膜や Bi 系超伝導体において報告されている。 $c$  軸相関ピンを有する REBCO 薄膜や Bi 系超伝導体では、Bose glass(BG)相と呼ばれる特殊な磁束状態が存在することが知られている<sup>[27, 28]</sup>。不可逆磁場曲線の急峻な立ち上がりが観察される磁場領域では

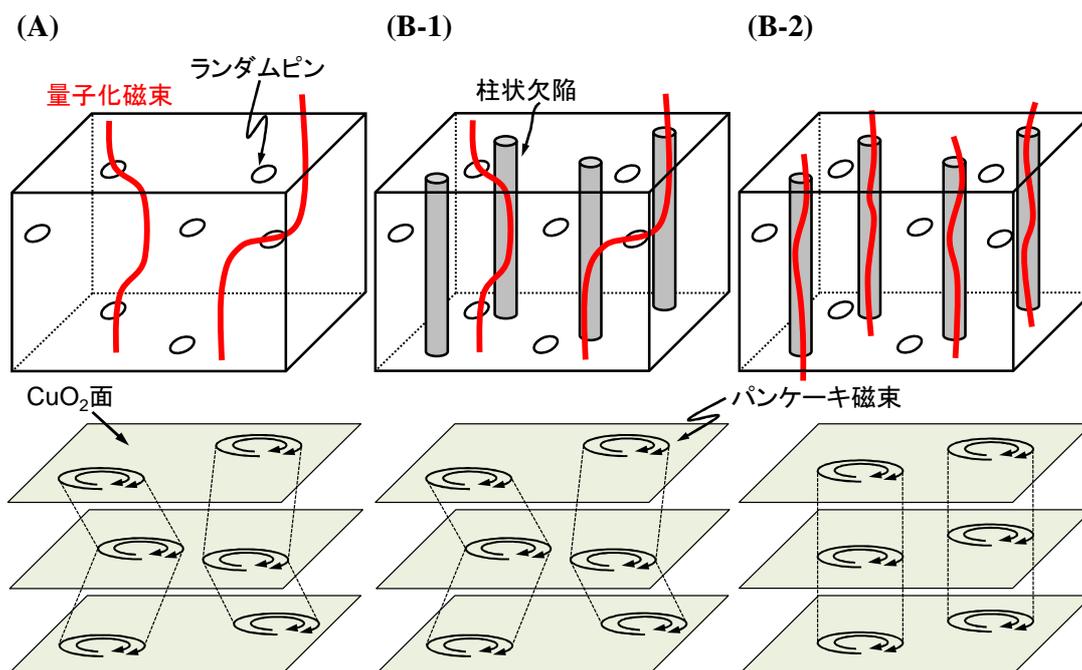


図 3.8 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における磁束状態及びパンケーキ磁束の模式図

- (A) 無添加薄膜の VG 相
- (B-1) 柱状欠陥を有する薄膜の VG 相
- (B-2) 柱状欠陥を有する薄膜の BG 相

BG 相、立ち上がり以下の磁場では Vortex glass (VG) 相である。また、立ち上がり終端磁場はマッチング磁場と同程度であることが知られている。図 3.8(A) に無添加 REBCO 薄膜の VG 相、(B-1) に柱状欠陥を有する REBCO 薄膜の VG 相、(B-2) に柱状欠陥を有する REBCO 薄膜の BG 相における磁束状態とパンケーキ磁束の模式図を示す。(A) で示した無添加 REBCO 薄膜の場合、侵入した量子化磁束は、薄膜内に無数に存在する点欠陥や結晶欠陥にランダムにピン止めされる。この時、量子化磁束は屈曲して侵入するため CuO<sub>2</sub> 面間のパンケーキ磁束の磁束線弾性エネルギー  $E_J$  は高く不安定である。この状態を「層間コヒーレント距離が長い」と表現し、磁束線はゴム紐のように振舞う。(B-1) に示した柱状欠陥を有する REBCO 薄膜の低磁場における VG 相も (A) と同様の磁束状態であり、CuO<sub>2</sub> 面間のパンケーキ磁束の  $E_J$  は高く不安定である。しかし、磁場が増加すると各 CuO<sub>2</sub> 面内の磁束間相互作用(斥力)が強くなり働き、層間コヒーレント距離が減少する。この状態で、あるパンケーキ磁束が柱状欠陥にピン止めされると、それに連なる各パンケーキ磁束の最近接安定位置は柱状欠陥となり、1 本の量子化磁束が 1 本の柱状欠陥にピン止めされた (B-2) に示す BG 相となる。この時、 $E_J$  は低くなり安定である。VG-BG 相転移はパンケーキ磁束の柱状欠陥に対するピンニング-

デピンニング相転移で定義され、Bi 系超伝導体を用いた実験<sup>[29, 30]</sup>及びコンピュータシミュレーション<sup>[31]</sup>の結果から、VG-BG 相転移磁場が  $B_{\phi}/3$  程度であることが示されている。また、これまでに報告されている柱状欠陥が導入された REBCO 薄膜においても、不可逆磁場曲線の立ち上がりの始端は  $B_{\phi}/3$  付近に観察されている。BG 相は量子化磁束が柱状欠陥に 1 対 1 の関係でピン止めされている状態(single vortex pinning)である。そのため、量子化磁束の数密度が柱状欠陥の数密度を超える磁場、つまりはマッチング磁場以上の磁場下では、柱状欠陥にピン止めされず容易に磁束フローを起こす量子化磁束が生じ、BG 相ではなくなる。

図 3.9 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線の立ち上がり始端磁場( $K^{\text{start}}$ )及び終端磁場( $K^{\text{end}}$ )、マッチング磁場( $B_{\phi}$ )、 $B_{\phi}/3$  の BHO 添加量依存性を示す。 $K^{\text{start}}$  及び  $K^{\text{end}}$  は、不可逆磁場曲線の立ち上がり前の低磁場領域、立ち上がりの磁場領域、立ち上がり後の高磁場領域の 3 つの領域を直線近似し、それぞれの交点として定義した。図 3.10 に 2.3 vol.% 薄膜における  $K^{\text{start}}$  及び  $K^{\text{end}}$  を定義した例を示す。図 3.9 において、各薄膜の  $K^{\text{end}}$  と  $B_{\phi}$  は同程度であり、ナノロッド数密度の増加に伴い BG 相がより高磁場まで保たれていると考えられる。一方で、 $K^{\text{start}}$  は 1.0 vol.% 及び 2.3 vol.% 薄膜では  $B_{\phi}/3$  と同程度であるが、3.7 vol.% や 4.9 vol.%

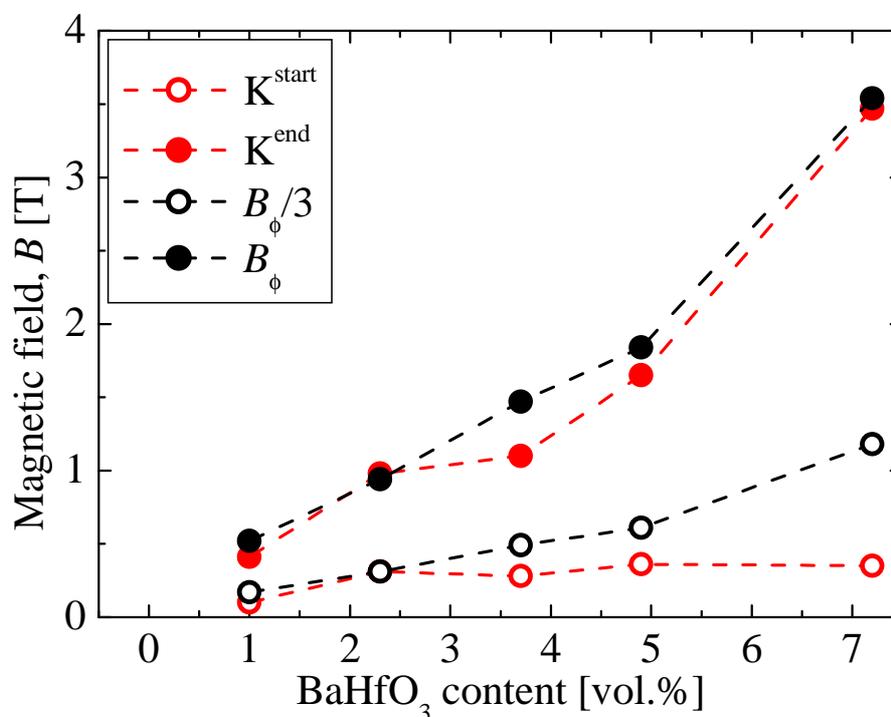


図 3.9 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における  $K^{\text{start}}$ 、 $K^{\text{end}}$ 、 $B_{\phi}/3$  及び  $B_{\phi}$  の BHO 添加量依存性

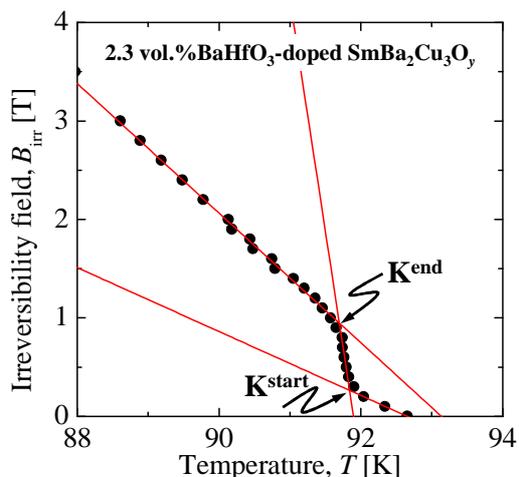


図 3.10 2.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の不可逆磁場曲線を用いた  $K^{start}$  及び  $K^{end}$  算出法の模式図

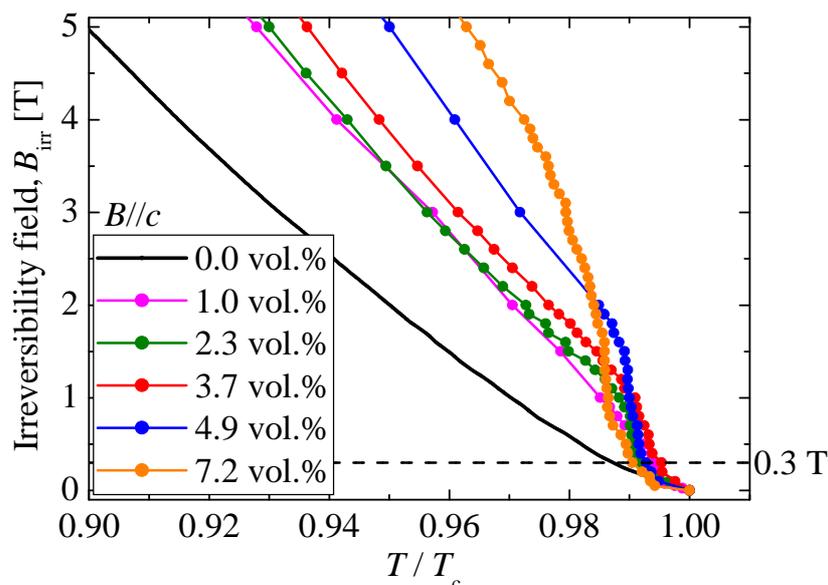


図 3.11  $T_c$  で規格化した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の不可逆磁場曲線

薄膜では  $B_\phi/3$  を下回り、7.2 vol.% 薄膜では  $B_\phi/3=1.18$  T に対して  $K^{start}=0.35$  T と大きく異なっている。 $K^{start}$  の BHO 添加量依存性に注目すると、2.3 vol.% 以上の BHO 添加量では  $K^{start} \approx 0.3$  T であり、BHO 添加量に依存せず一定である。したがって、 $K^{start}$  を VG-BG 相転移磁場と考えると、本研究における BHO 添加 SmBCO 薄膜では VG-BG 相転移磁場が、これまで報告されている  $B_\phi/3$  という柱状欠陥の数密度に依存する現象ではなく、0.3 T 程度の一定磁場で生じる現象となる。図 3.11 に横軸を  $T_c$  で規格化した BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲

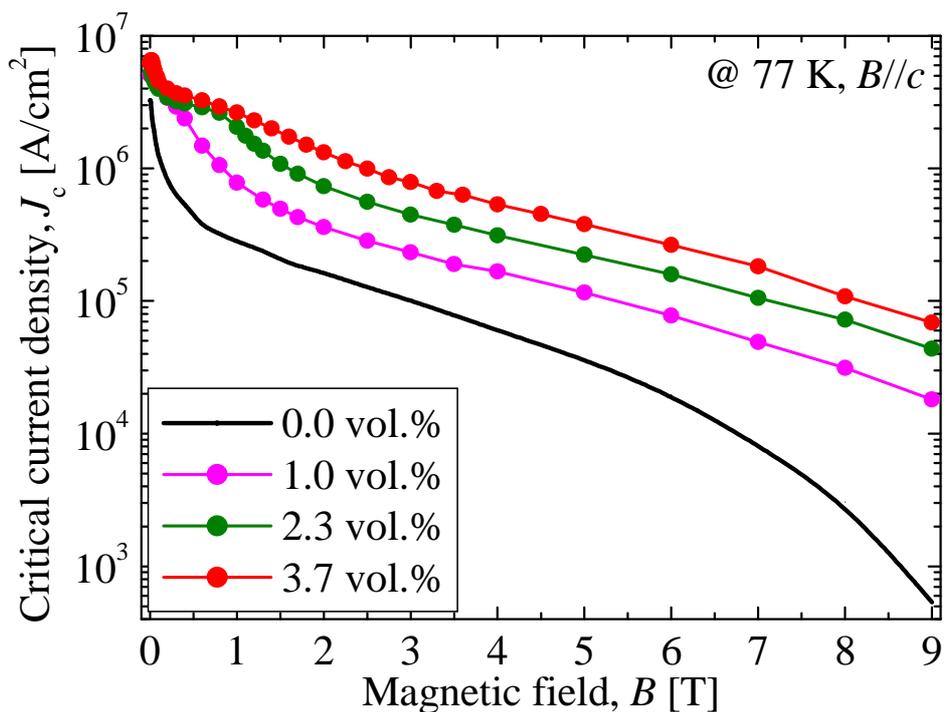
線を示す。図中に破線で 0.3 T を示す。3.7 vol.% 以上の BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線は 0.3 T 程度を始端として立ち上がっている。また、全ての薄膜の立ち上がりの始端は、 $0.990 < T/T_c < 0.996$  の非常に狭い温度範囲で生じており同程度である。したがって、VG-BG 相転移が一定磁場ではなく、一定温度で生じる現象であるとも考えることができる。

これまで述べたように、VG-BG 相転移磁場は Bi 系超伝導体における実験値及びシミュレーションによって  $B_\phi/3$  程度であることが示され、REBCO 薄膜においては経験的に  $B_\phi/3$  であると考えられているが、特に REBCO 薄膜においては物理的な意味が明らかになっていない。Bi 系超伝導体で VG-BG 相転移の議論に用いられている重イオン照射欠陥や、シミュレーションで用いられている柱状欠陥は、“十分に太い・直線的・面内分布がランダム”という幾何学的な特徴を持つ。本研究で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜内に導入されている BHO ナノロッドも概ね同様の特徴を有することから、REBCO 薄膜と Bi 系超伝導体の結晶構造に由来する差異が影響した可能性も考えられる。磁束状態は磁束ピン止めに強く影響する。したがって、ピンニングセンターの最適設計や磁場中超伝導特性の制御という観点から、その理解は非常に重要であるため、本論文第 6 章で BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態について詳しく検討する。

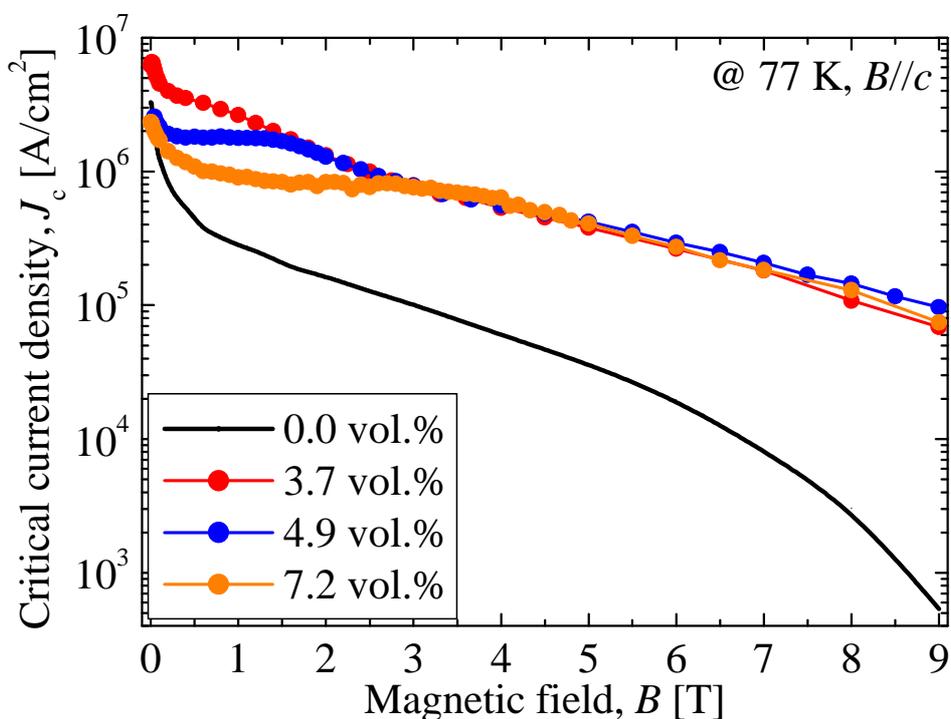
図 3.7 の各薄膜における  $B > B_\phi$  の高磁場領域に注目すると、BHO 添加量の増加に伴い不可逆磁場曲線の傾きの絶対値が大きくなっている。つまり、BHO 添加量の増加に伴い高磁場領域における磁束ピンニング力が強くなっていると考えることができる。高磁場中で量子化磁束は、近接する量子化磁束との磁束間相互作用により複数の量子化磁束が磁束バンドルと呼ばれる 1 つの集団を形成する。磁束バンドル内の一部の量子化磁束がピンニングセンターによりピン止めされることで、ピンニングセンターにピン止めされていない量子化磁束も磁束間相互作用により間接的にピン止めされる。磁束バンドルのサイズが BHO 添加量に依存せず一定であると仮定すれば、BHO ナノロッドの数密度の増加に伴い 1 つのバンドル内に存在するピン止めされた量子化磁束の数密度が増加する。そのため、バンドル 1 つあたりに働くピンニング力が強くなり、不可逆磁場曲線の傾きの絶対値が大きくなったと考えられる。

### 3.5.2 臨界電流密度 $J_c$ の磁場依存性

図 3.12 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $B//c$ 、77 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。(a)に 1.0 及び 2.3、3.7 vol.% 薄膜と無添加薄膜を示し、(b)に 3.7 及び 4.9、7.2 vol.% 薄膜と無添加薄膜を示す。全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が無添加薄膜と比較して、全磁場領域で向上していることがわかる。また、各 BHO 添加



(a) 1.0, 2.3, 3.7 vol.% 薄膜及び無添加薄膜



(b) 3.7, 4.9, 7.2 vol.% 薄膜及び無添加薄膜

図 3.12 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $J_c$  の磁場依存性(77 K,  $B//c$ )

SmBCO 薄膜のマッチング磁場以下の磁場領域では、磁場の増加に伴う  $J_c$  の低下が緩やかになっている領域(プラトー)が観察された。プラトーの終端は添加量の増加に伴い高磁場まで伸びている。

図 3.12(a)において、BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁場中  $J_c$  は BHO 添加量の増加に伴い向上している。これは図 3.6 で示したように、1.0、2.3 及び 3.7 vol.% 薄膜の  $J_c^{\text{self}}$  が同程度であることや、マッチング磁場の増加に伴いプラトーが高磁場まで伸長したこと。さらに、ナノロッド密度の増加によりコレクティブピンニング力が向上したこと等が原因であると考えられる。一方で図 3.12(b)においては、3 T 以上の高磁場下では BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  は同程度であるが、3 T までの低磁場領域では BHO 添加量の増加に伴い  $J_c$  が低下している。図 3.6 から 3.7、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜の  $J_c^{\text{self}}$  は添加量の増加に伴って低下している。また、図 3.5 から 7.2 vol.% 薄膜の  $T_c$  は他の BHO 添加 SmBCO 薄膜と比較して低かった。3.7 vol.% 以上の BHO 添加量においても、BHO ナノロッド数密度の増加に伴い磁束ピンニング力は向上していると考えられるが、高密度な BHO ナノロッドの導入による  $T_c$  や  $J_c^{\text{self}}$  低下等の負の影響により磁場中  $J_c$  は向上していない。したがって、77 K における磁場中  $J_c$  に対する最適添加量は 3.7 vol.% である。3.7 vol.% 薄膜の磁場中  $J_c$  を上回るための条件は、3.7 vol.% 薄膜と比較しナノロッドが高密度に導入され、さらに  $T_c$  や  $J_c^{\text{self}}$  が低下していない薄膜であると考えられる。

図 3.13 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c^{\text{self}}$  で規格化した  $J_c$  の磁場依存性を示す。1.0 vol.% 薄膜から 4.9 vol.% 薄膜までは、BHO 添加量の増加に伴い磁場中の規格

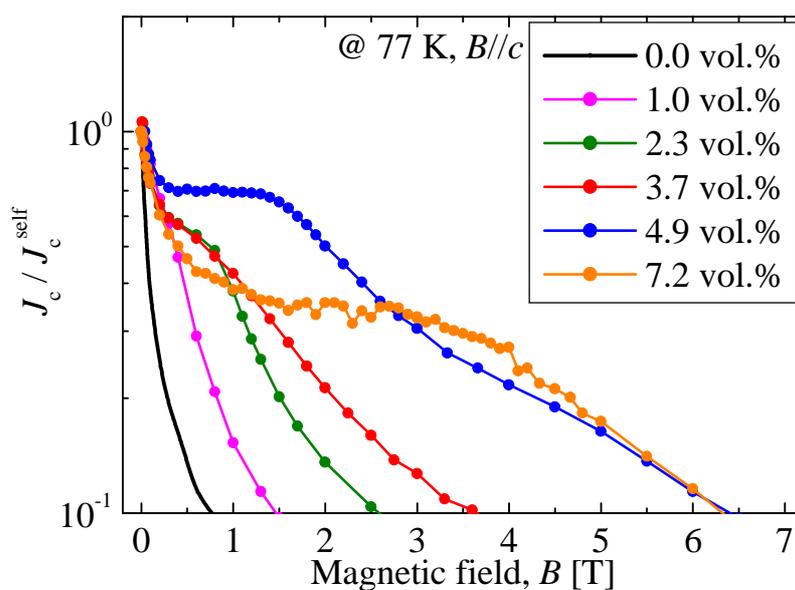


図 3.13  $J_c^{\text{self}}$  で規格化した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $J_c$  の磁場依存性(77 K,  $B//c$ )

化  $J_c$  が向上している。しかし、4.9 vol.% 薄膜と 7.2 vol.% 薄膜を比較すると、7.2 vol.% 薄膜のナノロッド数密度が高いにも関わらず、3 T 以上の磁場下で規格化  $J_c$  が同程度になっている。つまり、4.9 vol.% 以上の BHO 添加量では  $J_c^{\text{self}}$  や  $T_c$  の低下を抑制しても磁場中  $J_c$  の向上が見込めない可能性がある。4.9 vol.% 薄膜と 7.2 vol.% 薄膜の差異は低磁場で観察され、プラトーの位置が大きく異なる。4.9 vol.% 薄膜と比較し 7.2 vol.% 薄膜では、プラトーが  $J_c^{\text{self}}$  からより  $J_c$  が低下した位置で観察された。図 3.14 にプラトーの始端磁場  $B(P_{\text{start}})$  と  $J_c^{\text{self}}$  からプラトー始端  $J_c(P_{\text{start}})$  までの  $J_c$  低下率の BHO 添加量依存性を示す。 $B(P_{\text{start}})$  と  $J_c$  の低下率は共に 7.2 vol.% 薄膜を除き同程度であり、7.2 vol.% 薄膜のみ大幅に大きくなっている。プラトーは BHO ナノロッドに量子化磁束が 1 対 1 でピン止めされる磁場領域、つまりは BG 相に対応すると考えられる。したがって、プラトーの始端磁場は VG-BG 相転移磁場と同程度になると予想される。1.0 vol.% から 4.9 vol.% 薄膜までは、 $B(P_{\text{start}})$  が 0.2 T 程度で、不可逆磁場曲線において VG-BG 相転移磁場と予想した  $K^{\text{start}} \approx 0.3$  T と近い磁場であり、さらに BHO 添加量に依存しないという傾向が共通している。7.2 vol.% 薄膜の  $K^{\text{start}}$  は 0.4 T 程度であったが  $B(P_{\text{start}})$  は 0.8 T と 2 倍程度異なる。 $K^{\text{start}}$  と  $B(P_{\text{start}})$  のどちらが VG-BG 相転移温度であったとしても、 $B(P_{\text{start}})$  以下の磁束状態を同定し、適切なピンニングセンターの導入により  $J_c$  の低下を抑制することで、4.9 vol.% 薄膜の  $J_c$  を上回る薄膜の作製が可能になると期待される。不可逆磁場曲線や  $J_c$  の磁場依存性の挙動から磁束状態の断定はできないため、本論文第 6 章においては BHO 添加量の異なる薄膜の磁束状態についても検討する。

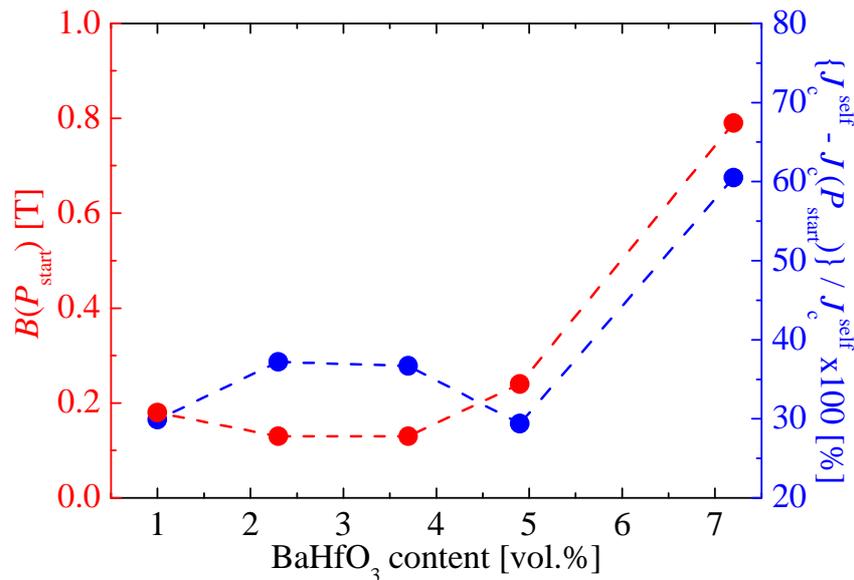


図 3.14 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜のプラトーの始端磁場  $B(P_{\text{start}})$  及び  $J_c^{\text{self}}$  からプラトー始端  $J_c(P_{\text{start}})$  までの低下率の BaHfO<sub>3</sub> 添加量依存性

### 3.5.3 巨視的磁束ピン力密度 $F_p$ の磁場依存性

図 3.15 に BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $B//c$ 、77 K における巨視的ピン力密度 ( $F_p=J_c \times B$ ) の磁場依存性を示す。(a) に 1.0 及び 2.3、3.7 vol.% 薄膜と無添加薄膜を示し、(b) に 3.7 及び 4.9、7.2 vol.% 薄膜と無添加薄膜を示す。図 3.15(a) において、BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $F_p$  は、全磁場下で無添加薄膜の  $F_p$  から大幅に向上し、BHO 添加量の増加に伴い、より高い  $F_p$  を示している。また、BHO 添加 SmBCO 薄膜では無添加薄膜には存在しない図中に塗りつぶし矢印で示した急峻なピークが観察された。同様のピークは他のナノロッドを導入した REBCO 薄膜においても観察されており<sup>[32, 33]</sup>、ナノロッドのピンニング力によるものであると報告されている。本研究においても、ピーク位置と各 BHO 添加 SmBCO 薄膜のマッチング磁場が一致していることから、BHO ナノロッドの磁束ピンニング効果によるピークであると考えられる。これら 3 つの BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $F_p$  曲線には、BHO ナノロッドによる急峻なピークの他に白抜き矢印で示したショルダーが観察された。ナノロッド等の強いピンニング力を示すピンニングセンターを持たない REBCO 薄膜や熔融バルクでは、 $F_p$  曲線が点欠陥や結晶欠陥、結晶粒界等の自然ピンによる磁束ピンニング効果により決定され、 $F_p$  曲線が

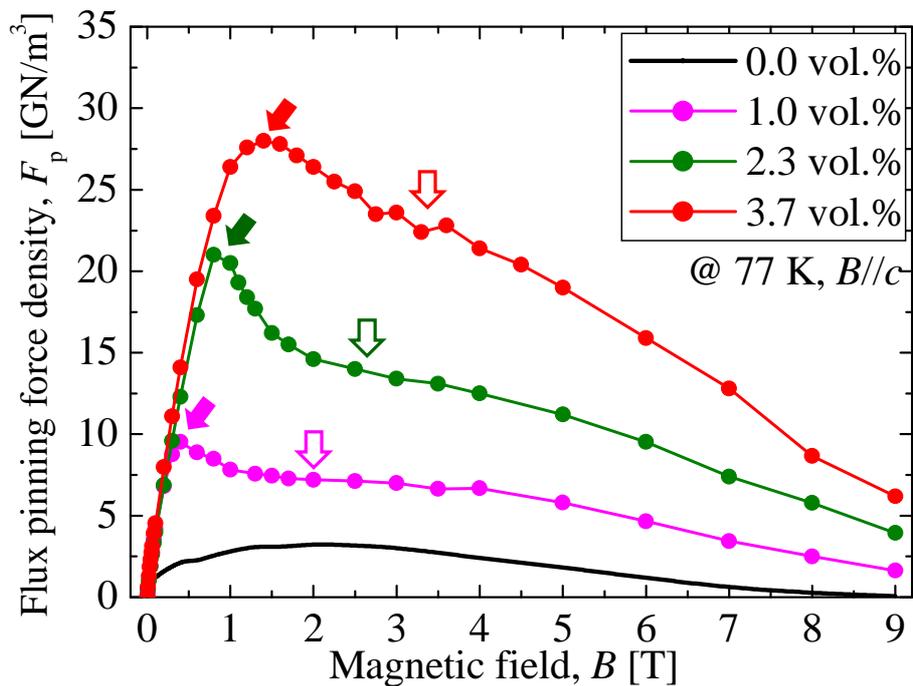
$$F_p(B, T) = Kb^\gamma(1-b)^\delta \quad (3.1)$$

で表される温度スケール則に従うことが知られている<sup>[34]</sup>。ここで  $b=B/B_{irr}$  である。低温成膜法で作製した SmBCO 薄膜 (LTG-SmBCO 薄膜) では、ナノサイズの低  $T_c$  相が人工ピンニングセンターとして導入され、低  $T_c$  相による  $F_p$  のピークがスケールリング曲線に乗らないことが報告されている<sup>[35]</sup>。各 BHO 添加 SmBCO 薄膜のショルダーが自然ピンに起因するものであれば、(3.1) 式のスケールリング則に従うと予想される。図 3.16 に規格化した 1.0、2.3 及び 3.7 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $F_p$  の磁場依存性と (3.1) 式を用いて描いた曲線を示す。この時、 $\gamma$  と  $\delta$  は粒界によるピンニングが支配的な場合の値  $\gamma=0.5$ 、 $\delta=2.0$  とし、横軸は図 3.12 の  $J_c$ - $B$  曲線から Kramer の関係式<sup>[36]</sup>

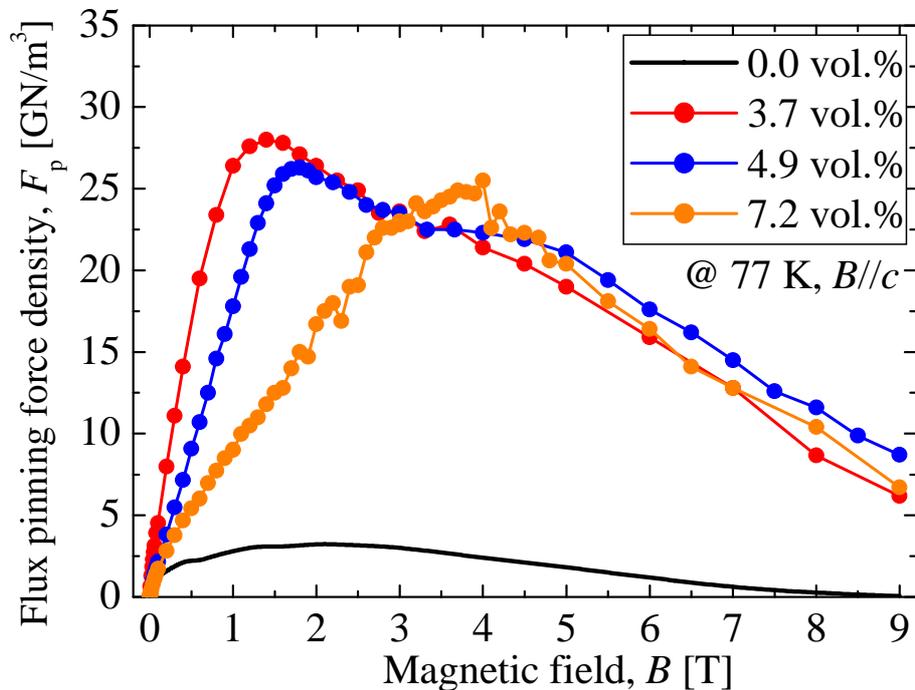
$$J_c^{1/2} B^{1/4} = m - nB \quad (3.2)$$

$$B^* = m / n \quad (3.3)$$

を用いて算出した  $B^*$  で規格化した。3 つの BHO 添加 SmBCO 薄膜のプロットが高磁場側で良くスケールリングされており、一方で BHO ナノロッドのピンニング効果によるピークがスケールリング曲線に乗っていないことがわかる。したがって、各薄膜の BHO ナノロッドのマッチング磁場近傍では、ナノロッドのピンニング効果が支配的に働き、磁束は優先的にナノロッドにピン止めされていると考えられる。本研究において、全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の成膜条件は等し



(a) 1.0, 2.3, 3.7 vol.% 薄膜及び無添加薄膜



(b) 3.7, 4.9, 7.2 vol.% 薄膜及び無添加薄膜

図 3.15 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $F_p$  の磁場依存性(77 K,  $B//c$ )

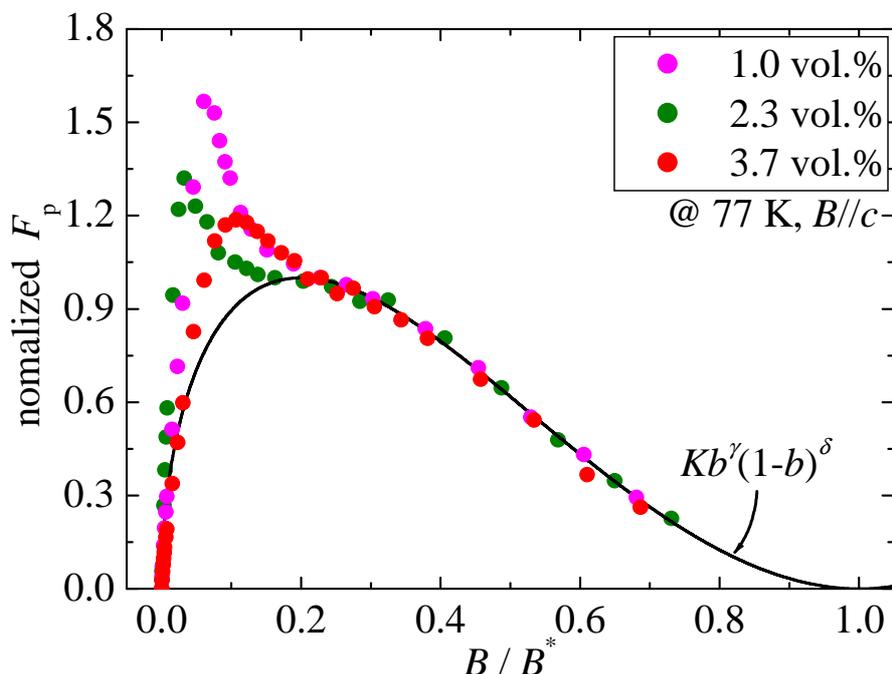


図 3.16 規格化した 1.0、2.3 及び 3.7 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $F_p$  の磁場依存性とスケーリング曲線

く、薄膜内に導入されている粒界等の自然ピンのサイズや数密度に大きな差異はないと考えられるが、図 3.15(a)においてショルダーの位置は、BHO 添加量の増加に伴い高磁場側へシフトしている。マッチング磁場より高磁場側においても、BHO ナノロッドにピン止めされている磁束は存在し、さらにコレクティブピンニングによるピンニング効果も期待されることから、BHO 添加 SmBCO 薄膜におけるスケーリング則に従うピークは、自然ピンのみならず BHO ナノロッドのピンニング効果も含んでいると考えられる。

図 3.15(b)では図 3.15(a)と同様に、無添加薄膜と比較して BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $F_p$  が大幅に向上し、4.9 vol.% 薄膜には BHO ナノロッドによるピーク及びショルダーが存在する。7.2 vol.% 薄膜の  $F_p$  曲線には急峻なピークは観察されないが、ナノロッド数密度の増加により、BHO ナノロッドのピンニング効果によるピークとスケーリング則に従うピークが近づき、ひとつのピークとして観察されているためであると考えられる。

BHO 添加量の増加に伴う  $F_p$  曲線の挙動の変化は、1 T 以下の低磁場領域で顕著である。図 3.15(a)に示した 1.0、2.3 及び 3.7 vol.% 薄膜では、BHO 添加量に依存せず  $F_p$  曲線の傾きは同程度である。一方、図 3.15(b)に示した 3.7、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜では、 $F_p$  曲線の傾きが BHO 添加量の増加に伴い小さくなっている。マッチング磁場以下の磁場領域において、侵入する量子化磁束が全て BHO ナノ

ロッドによってピン止めされると仮定すると、(1.15)式から BHO 添加 SmBCO 薄膜の巨視的ピン力密度  $F_p$  は、ナノロッド 1 本あたりの要素的ピン力  $f_p^{\text{rod}}$  と磁場の関数として、

$$F_p = (B/\phi_0) \times f_p^{\text{rod}} \quad (3.2)$$

と与えられる。したがって、図 3.15(a)において低磁場領域の傾きが同程度であることは、 $f_p^{\text{rod}}$  が同程度であることに対応する。この結果は、TEM 観察において薄膜間のナノロッド形状に大きな差異がなく、(1.17)式から算出される要素的ピン力が同程度となる結果と一致する。一方、3.7、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜では BHO 添加量の増加に伴い傾きが減少しているため、 $f_p^{\text{rod}}$  が BHO 添加量の増加に伴い小さくなっていると考えられる。各薄膜間でナノロッド形状に差異はないため、ナノロッド形状に依存した  $f_p^{\text{rod}}$  の減少は考えられない。(1.17)式において、ナノロッド形状を除き変化し得るパラメータとしては、 $H_c$  が挙げられる。有限温度下で  $H_c$  は、

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

と与えられ<sup>[37]</sup>、77 K の一定温度下であれば  $T_c$  が高いほど  $H_c$  は高くなる。 $H_c$  の増加は凝縮エネルギー密度の増加、つまりはピンポテンシャルの増加を意味する。3.7、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜は 3.4.1 項で示したように BHO 添加量の増加に伴い  $T_c$  が低下しているため、ピンポテンシャルが減少し、 $f_p^{\text{rod}}$  が減少したと考えられる。

### 3.5.4 臨界電流密度 $J_c$ の磁場印加角度依存性

図 3.17 に 3.7 及び 4.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜と無添加薄膜の 77.3 K、1.0 T における  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示す。全ての薄膜に  $B//ab$  にピークが存在する。REBCO 薄膜において  $B//ab$  に観察されるピークは、クーパー対の  $c$  軸方向と  $ab$  軸方向の有効質量差や<sup>[38]</sup>、REBCO 結晶格子の積層構造や薄膜内に導入される積層欠陥がピンニングセンターとして働くために生じることが知られている(固有ピンニング)。一方、 $B//c$  では BHO 添加 SmBCO 薄膜に BHO ナノロッドによる磁束ピンニングに起因するピークが観察された。3.7 及び 4.9 vol.% 薄膜のマッチング磁場はそれぞれ 1.47 T 及び 1.84 T であり、マッチング磁場以下の 1.0 T では、 $B//c$  において全ての量子化磁束が BHO ナノロッドによってピン止めされていると考えられる。また、BHO ナノロッドの直線的かつ傾いていないという幾何学的な特徴がピークの鋭さとして表れていると考えられる。 $T_c$  や  $J_c^{\text{self}}$  の低下により、3.7 vol.% 薄膜と比較し 4.9 vol.% 薄膜の  $J_c$  の絶対値は低下してい

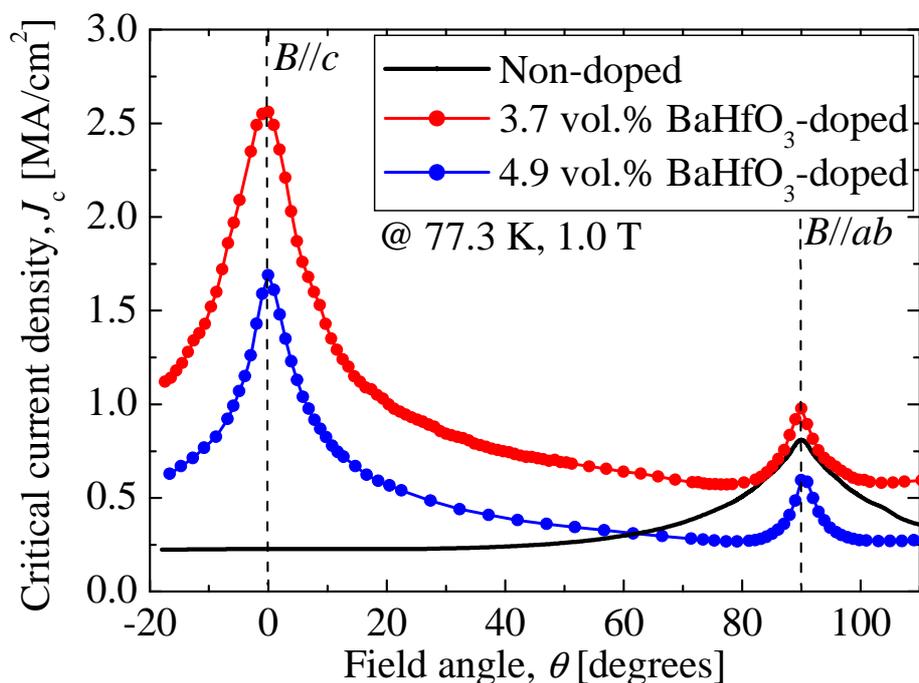


図 3.17 3.7 及び 4.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜と無添加薄膜の 77.3 K、1.0 T における  $J_c$  の磁場印加角度依存性

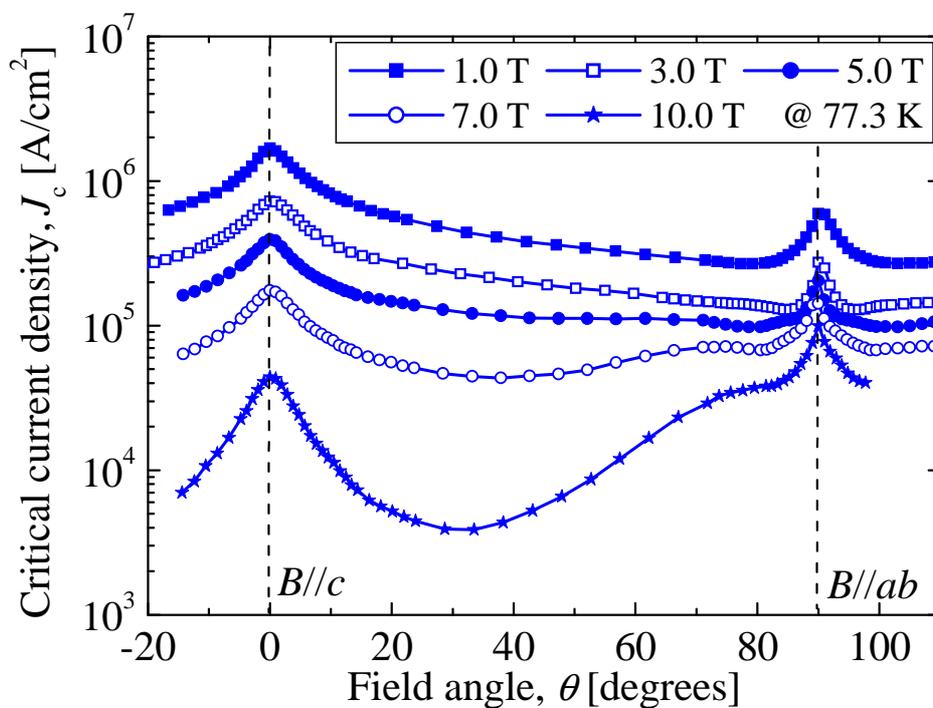


図 3.18 4.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 77.3 K における様々な磁場下での  $J_c$  の磁場印加角度依存性(1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 T)

るが、 $J_c$ - $\theta$  曲線の形状は同様であり、各薄膜におけるナノロッド形状の類似性と一致する。本研究で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁場中  $J_c$  は非常に大きく、装置の都合上、他の薄膜に対する  $J_c$  の磁場印加角度依存性の測定は行えていないが、全ての薄膜において BHO ナノロッドの形状が類似していることが予想されるため、 $J_c$ - $\theta$  曲線の形状も類似していると予想される。

図 3.18 に 4.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77.3 K における様々な磁場下における  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示す。全ての磁場下において  $B//c$  と  $B//ab$  に鋭いピークが観察された。マッチング磁場(1.84 T)以上の磁場においても鋭いピークが存在するため、BHO ナノロッドによるコレクティブピンニングが非常に強く働いていると考えられる。前述のように、 $B//ab$  で観察されるピークは REBCO 薄膜の固有ピンニングに起因するため、非常に高い磁場下においても観察される。

### 3.6 小括

本章では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の高磁場下における  $J_c$  向上を目的として、BHO 添加量を変化させることでナノロッド数密度を制御し、最適 BHO 添加量を探索した。また、超伝導特性評価及び微細構造観察から、磁場中超伝導特性向上以外に BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜に与える影響についても検討した。

- 1) XRD 測定による  $\Delta\omega$  及び  $\Delta\phi$  の評価から、BHO 添加 SmBCO 薄膜の結晶性は BHO 添加量に依存せず無添加薄膜と同程度であった。したがって、BHO ナノロッドの導入による SmBCO 薄膜の超伝導特性の変化に、結晶性は無関係であると考えられる。
- 2) 断面 TEM 観察から、全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜において BHO ナノロッドが直線的・連続的かつ SmBCO 母相の  $c$  軸に対して平行に成長していることを確認した。平面 TEM 観察及び表面 DFM 観察から、2.3 vol.% 以上の BHO 添加量では、BHO ナノロッドの直径は BHO 添加量に依存せず約 12 nm であり、BHO 添加量の増加に伴うナノロッド数密度の増加が観察された。また、BHO ナノロッドの面内分布はランダムであった。
- 3) 3.7 vol.% 以下の BHO 添加量では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  は無添加薄膜の  $T_c$ (92.4 K)と同程度であり、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜では BHO 添加量の増加

に伴い  $T_c$  が低下した。この時、 $c$  軸長は無添加薄膜から BHO 添加量の増加に伴って単調増加した。77 K における  $J_c^{\text{self}}$  は 3.7 vol.% 以下の BHO 添加量で無添加薄膜と比較し大幅に向上したが、4.9 及び 7.2 vol.% 薄膜では低下した。

- 4) BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線には、BG 相に対応する立ち上がりが観察され、立ち上がりの終端磁場は各薄膜のマッチング磁場程度であった。立ち上がりの始端磁場は BHO 添加量に依存せず 0.3 T 程度であり、3.7 vol.% 以上の BHO 添加量では、主に Bi 系超伝導体において VG-BG 相転移磁場と報告されている  $B_\phi/3$  と異なっていた。また、不可逆磁場曲線の高磁場領域における傾きが、BHO 添加量の増加に伴い大きくなっていることから、ナノロッド数密度の増加によりコレクティブピンニング力が強くなっていると考えられる。
- 5) 77 K、 $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性から、全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が、全磁場領域で無添加薄膜の  $J_c$  と比較し大幅に向上していることを確認した。また、BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$ - $B$  曲線には、マッチング磁場程度まで続くプラトーが観察された。最も高い磁場中  $J_c$  は 3.7 vol.% 薄膜で得られ、3.7 vol.% 薄膜を上回る磁場中  $J_c$  特性を得るためには、 $T_c$  及び  $J_c^{\text{self}}$  の低下を抑制し、低磁場磁束状態を詳細に検討する必要があると考えられる。
- 6) 7.2 vol.% 薄膜を除く BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $F_p$  の磁場依存性では、BHO ナノロッドのピンニング効果によるピークと、自然に導入されたピンのピンニング効果によるピークが観察された。7.2 vol.% 薄膜では両者が近づき 1 つのピークとして観察されたと考えられる。マッチング磁場以下の低磁場領域における  $F_p$  曲線の傾きが、3.7 vol.% 以上で BHO 添加量の増加に伴い小さくなった。これは、 $T_c$  の低下による凝縮エネルギー密度の低下により、ナノロッド 1 本あたりの要素的ピン力が減少したためであると考えられる。
- 7) 3.7 及び 4.9 vol.% 薄膜の 77.3 K、1 T における  $J_c$  の磁場印加角度依存性において、 $B//c$  方向に BHO ナノロッドの磁束ピンニングによる鋭いピークが観察された。両ピークの形状は酷似しており、BHO ナノロッドの直線的な形状に依存していると考えられる。また、4.9 vol.% 薄膜ではマッチング磁場以上の 10 T の磁場下においても、 $B//c$  方向に鋭いピークが確認され、BHO ナノロッドによるコレクティブピンニングが非常に強く働いていると考えられる。

### 第三章 様々な BaHfO<sub>3</sub> 添加量で作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 超伝導特性及び微細構造観察

これらの結果から、77 K における磁場中超伝導特性に対する最適 BHO 添加量は 3.7 vol.% 程度であることが明らかになった。更なる磁場中特性の向上に向けては、BHO 導入に伴う  $T_c$  低下の抑制や、低磁場磁束状態の詳細な検討及び適切なピンニングセンターの設計が必要であると考えられる。

## 参考文献

- [1] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann and A. Polyanskii: *Nature* **414** (2001) 368.
- [2] K. Matsumoto and P. Mele: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 14001.
- [3] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, B. Maiorov, L. Civale, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: *Nature Mat.* **3** (2004) 439.
- [4] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama and Y. Shiohara: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 132502.
- [5] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 32002.
- [6] B. Maiorov, S. A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J. A. Kennison, P. C. Dowden, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn and L. Civale: *Nature Mat.* **8** (2009) 398.
- [7] S. Nagao, P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Physica C* **470** (2010) 1304.
- [8] P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Physica C* **469** (2009) 1380.
- [9] T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takano : *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 93905.
- [10] A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto and S. Awaji: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 8001104.
- [11] A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto and S. Awaji: *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 065001.
- [12] A. Ibi, H. Iwai, K. Takahashi, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **426-431** (2005) 910.
- [13] Q. X. Jia, H. Wang, Y. Lin, C. Wetteland, G. W. Brown, M. Hawley, B. Maiorov, S. R. Foltyn, L. Civale, P. N. Arendt and J. L. MacManus-Driscoll: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 3243.
- [14] A. Ichinose, P. Mele, T. Horide, K. Matsumoto, G. Goto, M. Mukaida, R. Kita, Y. Yoshida and S. Horii: *Physica C* **468** (2008) 1627.
- [15] A. Rosová, C. Boulesteix and I. Vávra: *Physica C* **214** (1993) 247.
- [16] K. Osamura, S. Machiya, Y. Tsuchiya, H. Suzuki, T. Shobu, M. Sato and S. Ochiai: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** (2012) 8400809.
- [17] T. Suzuki, S. Awaji, H. Oguro, K. Watanabe, M. Sugano, S. Machiya, M. Sato, T.

- Izumi and Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond. **23** (2013) 8000104.
- [18] A. Gurevich and E. A. Pashitskii: Phys. Rev. B **56** (1997) 6213.
- [19] 久保勇人, 一野祐亮, 吉田隆, 吉積正晃, 和泉輝郎, 加藤丈晴: 低温工学 **48** (2013) 304.
- [20] L. Krusin-Elbaum, L. Civale, G. Blatter, A. D. Marwick, F. Holtzberg and C. Field: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1914.
- [21] R. C. Budhani, W. L. Holstein and M. Suenaga: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 566.
- [22] R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2925.
- [23] A. Mazilu, H. Safar, M. P. Maley, J. Y. Coulter, L. N. Bulaevskii and S. Foltyn: Phys. Rev. B **58** (1998) R8909.
- [24] T. Nojima, M. Katakura, S. Okayasu and N. Kobayashi: Physica C **378-381** (2002) 593.
- [25] T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 303.
- [26] S. Horii, K. Yamada, H. Kai, A. Ichinose, M. Mukaida, R. Teranishi, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, J. Shimoyama and K. Kishio: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 1115.
- [27] D. R. Nelson and V. M. Vinokur: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2398.
- [28] D. R. Nelson and V. M. Vinokur: Phys. Rev. B **48** (1993) 13060.
- [29] M. Kosugi, Y. Matsuda, M. B. Gaifullin, L. N. Bulaevskii, N. Chikumoto, M. Konczykowski, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Hirata and K. Kumagai: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3763.
- [30] M. Sato, T. Shibauchi, S. Ooi, T. Tamegai and M. Konczykowski: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3759.
- [31] R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2925.
- [32] 尾崎壽紀, 吉田隆, 一野祐亮, 高井吉明, 一瀬中, 松本要, 向田昌志, 堀井滋: 低温工学 **44** (2009) 549.
- [33] A. Augieri, G. Celentano, V. Galluzzi, A. Mancini, A. Ruffoloni, A. Vannozzi, A. A. Armenio, T. Petrison, L. Ciontea, S. Rubanov, E. Silva and N. Pompeo: J. Appl. Phys. **108** (2010) 063906.
- [34] 松下 照男: 「磁束ピンニングと電磁現象」(産業図書, 1994) p.385.
- [35] Y. Ichino, Y. Yoshida, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, S. Awaji and K. Watanabe: Physica C **463-465** (2007) 639.
- [36] E. J. Kramer: J. Appl. Phys. **44** (1973) 1360.
- [37] 松下 照男: 「磁束ピンニングと電磁現象」(産業図書, 1994) p.4.
- [38] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur:

第三章 様々な  $\text{BaHfO}_3$  添加量で作製した  $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の  
超伝導特性及び微細構造観察

Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 1125.

## 第四章

# BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の $T_c$ に対する格子ストレスと BaMO<sub>3</sub> 材料の検討

### 4.1 緒言

BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜の  $T_c$  は、ナノロッド導入量の増加に伴い低下することが報告されている<sup>[1, 2]</sup>。本研究においても、3.4.1 項で BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  が BHO 添加量の増加に伴い低下することを確認した。3.5.3 項で考察したように、超伝導体における  $T_c$  の低下は凝縮エネルギー密度を低下させ、さらには BMO ナノロッドのピン止め力を低下させる。したがって、第 3 章において、最適 BHO 添加量であった 3.7 vol.% 薄膜や既存の高特性薄膜の磁場中超伝導特性を大きく上回る薄膜の作製には、BMO ナノロッドをより高密度に導入し、かつ  $T_c$  の低下を抑制する必要がある。

REBCO における  $T_c$  は、超伝導電流導電面である CuO<sub>2</sub> 面におけるキャリア密度に依存する。キャリア密度は、

- 1) 酸素欠損<sup>[3]</sup>
- 2) 元素置換<sup>[4, 5]</sup>
- 3) 結晶格子の歪<sup>[6]</sup>

等によって変化し、いずれの場合においても  $T_c$  と同時に REBCO の格子定数が変化する。

BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜は、 $T_c$  が低下すると同時に  $c$  軸長が伸長することが確認されている。そのため、BMO ナノロッドの導入による REBCO 薄膜の  $T_c$  低下原因に関するこれまでの多くの報告では、BMO-REBCO 界面における転位等の欠陥周辺に生じる歪により、超伝導電流導電面である CuO<sub>2</sub> 面のキャリア密度が減少するためである考えられている<sup>[7]</sup>。つまり、上記の 3) に該当すると予想されている。しかし、転位等の欠陥が  $T_c$  を低下させる具

体的な機構は未解明のままである。

表 4.1 に SmBCO 及び BMO(M=Zr, Sn, Hf)材料の格子定数と熱膨張係数、SmBCO の c 軸長と BMO 材料 3-unit 積層時の格子不整合率を示す。また、図 4.1 に SmBCO-BMO 界面における格子ストレスの概念図を示す。SmBCO の c 軸長 11.72 Å よりも、BMO 材料を 3-unit 積層した場合の格子定数≈12.5 Å が大きいいため、図 4.1 に示すように SmBCO には、c 軸方向に平行な引張応力が働き、結晶格子が歪むと考えられる。用いる BMO 材料により SmBCO との格子不整合率は異なり、本研究で使用する BaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO)、BaHfO<sub>3</sub>(BHO)では、BZO > BHO > BSO の順に格子不整合率が小さくなる。表 4.1 に示した格子定数は室温(RT)における値であるが、T<sub>c</sub> 近傍の 100 K においても格子不整合率の大小関係が変化しないことを、室温における格子定数及び熱膨張係数を用いた計算で確認した。

前述のように REBCO 薄膜の T<sub>c</sub> 低下原因は BMO ナノロッドの導入による

表 4.1 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 及び BaMO<sub>3</sub> 材料の格子定数、熱膨張係数及び SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の c 軸長と BaMO<sub>3</sub> 材料 3-unit 積層時の格子不整合率

material	bulk lattice constant at RT [Å]			lattice misfit [%]	linear thermal expansion coefficient [K <sup>-1</sup> ]
	a	b	c		
SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> <sup>[8]</sup>	3.846	3.903	11.72	-	12-13×10 <sup>-6</sup>
BaZrO <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	4.192	-	(12.576)	-6.81	7.13×10 <sup>-6</sup>
BaSnO <sub>3</sub> <sup>[10]</sup>	4.116	-	(12.348)	-5.09	9.31×10 <sup>-6</sup>
BaHfO <sub>3</sub> <sup>[11]</sup>	4.171	-	(12.513)	-6.34	6.93×10 <sup>-6</sup>

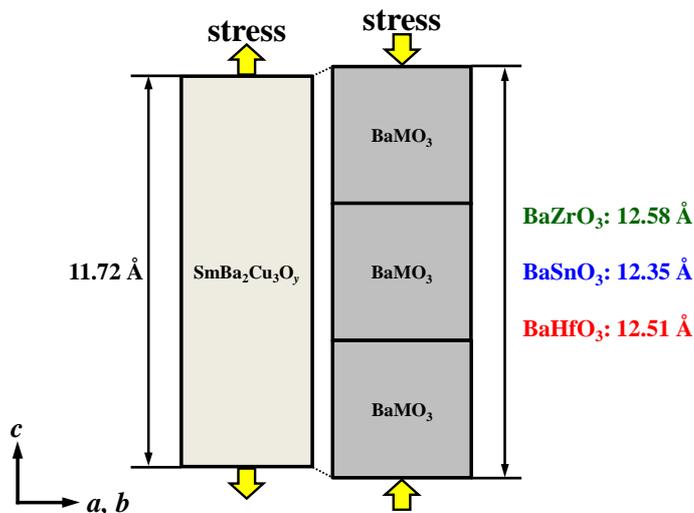


図 4.1 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>-BaMO<sub>3</sub> 界面における格子ストレスの概念図

CuO<sub>2</sub> 面のキャリア密度の低下であると考えられる。その場合、REBCO-BMO の格子不整合による格子ストレスにより、REBCO 結晶格子が歪み直接的にキャリアが変化する可能性と、格子ストレスを緩和するために REBCO の格子定数が変化する酸素欠損や元素置換が生じ、間接的にキャリアが変化する可能性が考えられる。いずれの要因においても、キャリアの変化量は格子ストレスの大きさに依存するため、格子定数が異なる BMO 材料では  $T_c$  低下の挙動が異なると予想される。

また、BMO 材料に依存した差異としては、母相に同じ REBCO 材料を用いても、BMO 材料によってナノロッドの直径、数密度や形状などが異なることが報告されている<sup>[12]</sup>。しかし、その成長メカニズムは未解明であり、現在、結晶成長学の観点から研究が進められている。こちらにも非常に興味深く重要な内容ではあるが、本章では特に BMO 材料が  $T_c$  に与える影響に関して議論する。

以上から、本章では、BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下機構の解明を目的として、様々な BMO 添加量で BZO、BSO 及び BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、それらの  $T_c$  及び格子定数の変化を「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」の 3 つの場合と比較検討した。また、3 つの BMO 材料間で比較を行うことで、 $T_c$  低下の抑制方法を使用する材料の観点から検討した。

## 4.2 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

表 4.2 に BMO 添加 SmBCO 薄膜の成膜条件を示す。全ての BMO 添加 SmBCO 薄膜は KrF エキシマレーザー(248 nm)を用いた PLD 法により LaAlO<sub>3</sub>(100) (LAO) 単結晶基板上に作製した。成膜基板温度及び BMO 添加量を除く成膜条件は全ての薄膜において統一した。成膜基板温度は各 BMO が SmBCO 薄膜内で直線的、連続的かつ SmBCO 母相の  $c$  軸方向に対し平行に成長する温度に設定した。比較に使用する無添加 SmBCO 薄膜(0.0 vol.%)は、BHO 添加薄膜と同条件で作製した。予備実験から、各 BMO 添加薄膜の成膜温度である 840°C、895°C 及び 920°C で作製した無添加薄膜の格子定数及び超伝導特性は成膜温度に関わらず同程度であることを確認した。

## 4.3 $T_c$ 及び格子定数と BaMO<sub>3</sub> ナノロッド形状

まず、 $T_c$  低下原因の解明に向け、 $T_c$  低下要因の様々なパラメータと比較するために BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  及び格子定数を評価した。また、格子スト

表 4.2 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製条件

パラメータ	条件		
薄膜	BaZrO <sub>3</sub> 添加薄膜	BaSnO <sub>3</sub> 添加薄膜	BaHfO <sub>3</sub> 添加薄膜
成膜方法	PLD 法		
レーザー波長	248 nm (KrF)		
レーザー周波数	10 Hz		
エネルギー密度	1.7 J/cm <sup>2</sup>		
酸素分圧	400 mTorr		
基板	LaAlO <sub>3</sub> (100)		
ターゲット	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>		
	BaZrO <sub>3</sub>	BaSnO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
成膜基板温度	895°C	840°C	920°C
ターゲット-基板間距離	70 mm		
BaMO <sub>3</sub> 添加量	1.0 - 8.6 vol. %	3.0 - 10.6 vol. %	1.0 - 8.3 vol. %
膜厚	300 - 800 nm		

レスに影響を与える可能性がある、BMO ナノロッドの形状を評価した。

#### 4.3.1 T<sub>c</sub> 及び格子定数

図 4.2 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における T<sub>c</sub> の BMO 添加量依存性を示す。各 BMO 材料において、BMO 添加量の増加に伴い T<sub>c</sub> が低下した。一定の BMO 添加量であれば BZO、BHO、BSO の順に T<sub>c</sub> の低下は小さかった。

図 4.3 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における c 軸長の BMO 添加量依存性を示す。1.0 vol.% 程度のわずかな BMO 添加量においても、無添加薄膜の 11.72 Å と比較し BMO 添加 SmBCO 薄膜の c 軸長は伸長した。また、全ての BMO 添加薄膜において、BMO 添加量の増加に伴い c 軸長の伸長は大きくなっており、SmBCO 母相が受ける格子ストレスが大きくなっていると考えられる。

図 4.4 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における a 軸長及び b 軸長の BMO 添加量依存性を示す。各格子定数の絶対値はばらつきが大きく比較しづらいが、全ての BMO 材料において BMO 添加量の増加に伴い ab 軸長の差が小さくなった。1.3 節で示したように、SmBCO は酸素量や Sm/Ba 置換量の変化によって斜方晶から正方晶に構造相転移し、正方晶では非超伝導体となる。また、斜方晶から ab 軸長差が小さくなり、正方晶に近づくにつれ T<sub>c</sub> が低下するため、斜方晶性 (orthorhombicity: (b-a)/a×100 [%]) は重要なパラメータである。図 4.5 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における斜方晶性の BMO 添加量依存性を示す。いずれの BMO

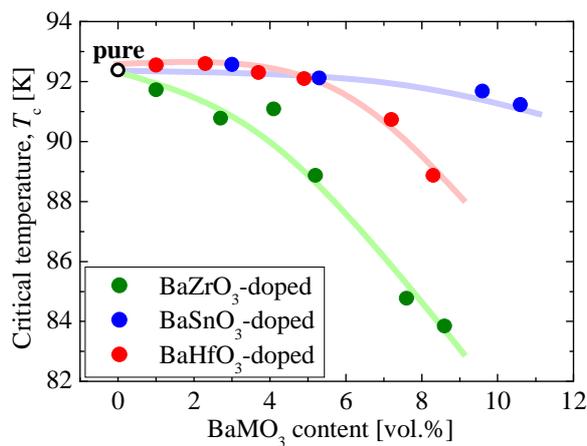


図 4.2 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における T<sub>c</sub> の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

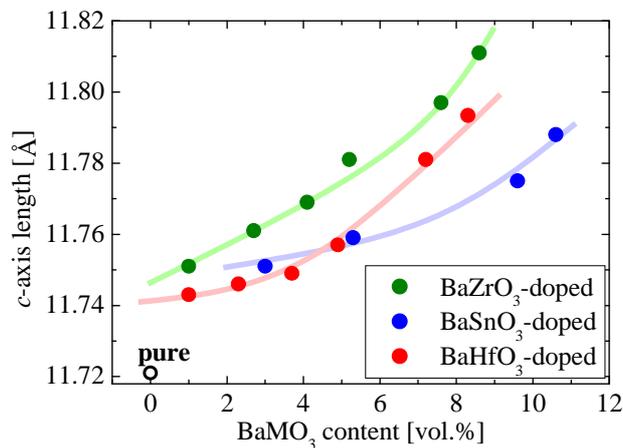


図 4.3 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における c 軸長の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

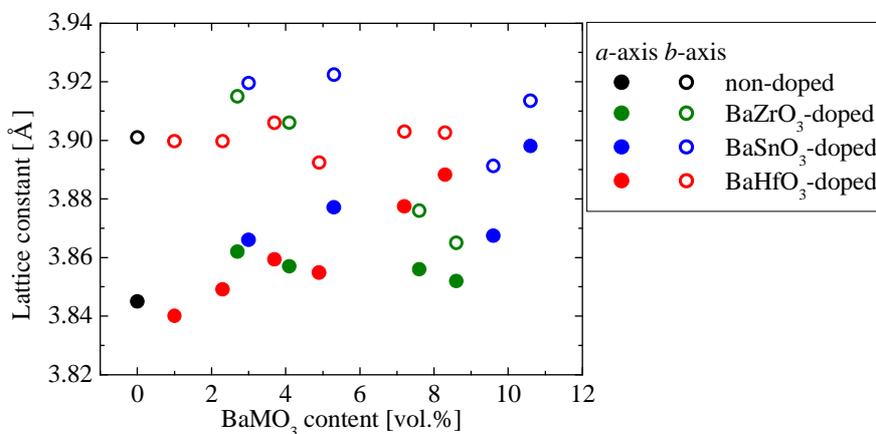


図 4.4 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における ab 軸長の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

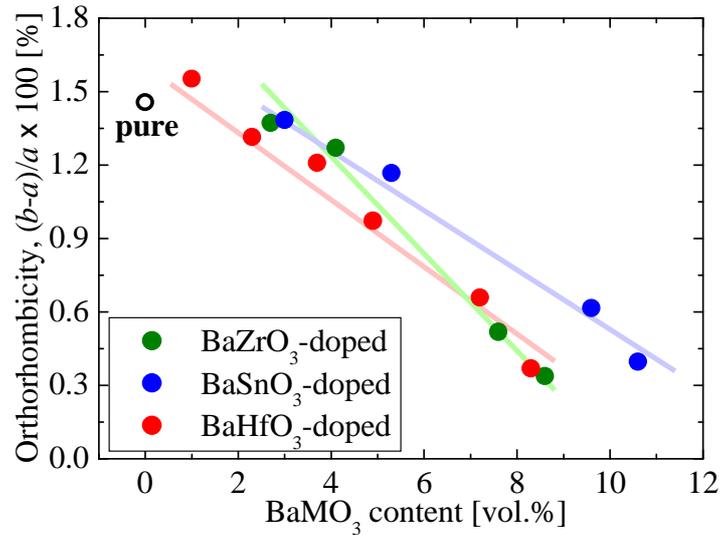


図 4.5 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における斜方晶性 (orthorhombicity) の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

材料においても、BMO 添加量の増加に伴い斜方晶性が小さくなり、正方晶に近づいていることがわかる。SmBCO の *ab* 軸長は共に BMO の格子定数と比較して小さく、*c* 軸長と同様に SmBCO-BMO 界面において SmBCO 母相の *ab* 面方向には引張応力が働く。1.3.1 項の図 1.12(a)に示した REBCO(*y*=7)の結晶構造において、*ab* 軸長差は *b* 軸方向のみに伸びる CuO 鎖に起因する。BMO 添加 SmBCO 薄膜において、酸素量が *y*=7 であると仮定すると、CuO 鎖が存在する *b* 軸長は応力によって変化しづらく、そのため、*b* 軸長はほとんど変化していないと考えられる。一方で、*a* 軸長は BMO からの引張応力によって伸長し、その結果、斜方晶性が低下したと考えられる。

図 4.6 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜の *c* 軸長に対する T<sub>c</sub> の変化を示す。全ての BMO 添加薄膜において *c* 軸長の伸長とともに T<sub>c</sub> が低下しており、概ね同じ曲線に乗っていることがわかる。したがって、BMO 添加 SmBCO 薄膜における T<sub>c</sub> の低下及び *c* 軸長の伸長は、BMO 材料を問わず同じ要因で生じていると考えられる。

図 4.7 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜の斜方晶性に対する T<sub>c</sub> の変化を示す。全ての BMO 添加薄膜において斜方晶性の低下とともに T<sub>c</sub> が低下しており、BSO 及び BHO 添加薄膜では同じ曲線に乗った。一方、BZO 薄膜では BSO 及び BHO 薄膜と比較し、同じ斜方晶性であっても T<sub>c</sub> が低くなった。したがって、T<sub>c</sub> の低下に対する斜方晶性の影響は *c* 軸長ほど顕著ではないと推察される。

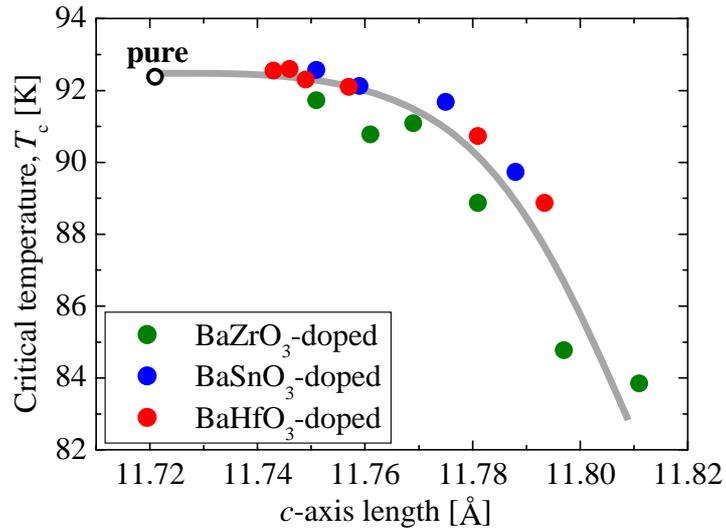


図 4.6 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における T<sub>c</sub> と c 軸長の関係

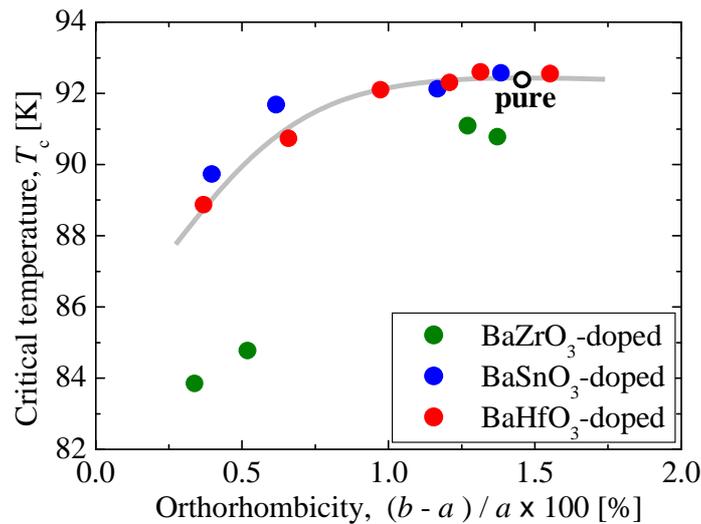


図 4.7 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における T<sub>c</sub> と斜方晶性の関係

### 4.3.2 BaMO<sub>3</sub> ナノロッド形状

図 4.8 に(a)3.0 vol.%BZO 添加薄膜、(b)4.9 vol.%BSO 添加薄膜及び(c)4.8 vol.%BHO 添加薄膜の断面 TEM 観察像を示す。全ての BMO が SmBCO 薄膜内で概ね直線的かつ連続的、さらに基板に対して垂直、つまり SmBCO 母相の c 軸方向に対し平行に成長していた。3.3.2 項において、成膜温度が同じ場合には BHO 添加量を変化させても、ナノロッドの幾何学的特徴が変化しないことを確認しているため、他の添加量においても同様の形態で BMO ナノロッドが導入されていると考えられる。また、それぞれの BMO ナノロッド内でモアレ縞が観察

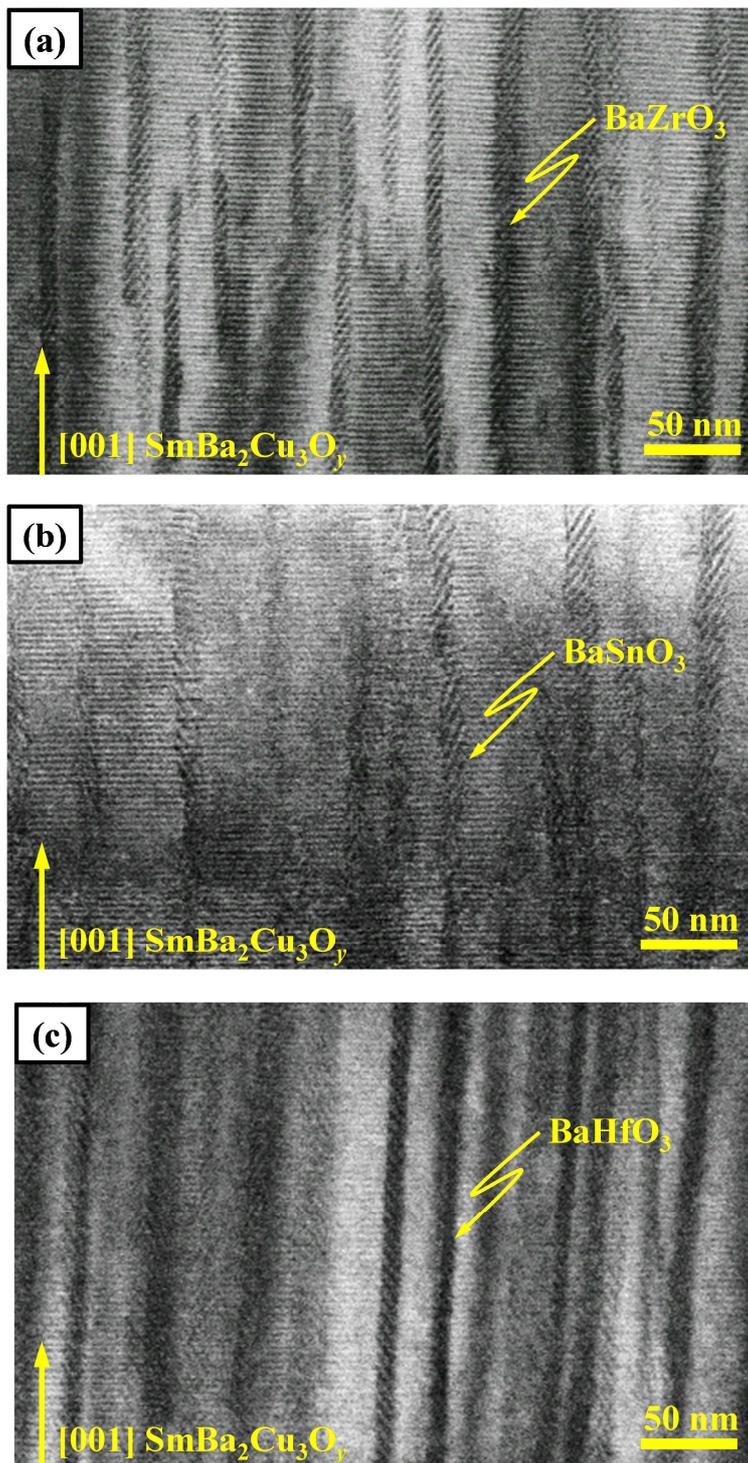


図 4.8 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の断面 TEM 観察像  
(a) 3.0 vol.% BaZrO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜  
(b) 4.8 vol.% BaSnO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜  
(c) 4.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜

されたことから、全ての BMO ナノロッドが SmBCO 母相内でエピタキシャル成長していることが確認された。TEM 観察をしていない薄膜に関しては、J<sub>c</sub> の磁場印加角度依存性において、3.5.4 項で示したような B//c 方向に急峻なピークが存在していることから、直線的な BMO ナノロッドが形成されていることを確認した。上記の結果から、本研究においてナノロッドの形状は BMO 材料に依存せず同様であるため、REBCO-BMO 界面に働く格子ストレスや格子歪には、BMO 材料の格子定数や物性値の差異のみが影響すると考えられる。

図 4.9 に各 BMO ナノロッドの数密度( $\rho_{\text{BMO}}$ )及び直径( $d_{\text{BMO}}$ )の BMO 添加量依存性を示す。3.3.3 項と同様に、TEM 観察を実施していない試料のナノロッド数密度は、Br-CH<sub>3</sub>OH エッチングを施した試料の表面 DFM 観察像からカウントし、直径は添加量と数密度から計算した。3.3.3 項で確認した BHO と同様に、BZO や BSO においても、BMO 添加量の増加に伴いナノロッド数密度は増加した。数密度の増加率は BSO  $\ll$  BHO < BZO の順に大きく、特に BSO は BZO や BHO と比べ、非常に少なかった。図 4.9(b)において、各 BMO ナノロッドの直径は、それぞれの BMO 添加量に依存せず概ね一定であり、BZO は約 6 nm、BHO は約 12 nm、BSO は約 15 nm の大きさであった。

格子ストレスや格子歪は SmBCO-BMO 界面で生じるため、BMO ナノロッドの界面積密度や隣接する BMO ナノロッドの界面間距離が重要なパラメータとなる。図 4.10 に各 BMO ナノロッドに対する単位体積当たりの界面積密度( $A_{\text{BMO}}$ )、そして界面間距離( $s_{\text{BMO}}$ )の BMO 添加量依存性を示す。これらの値は以下の仮定に基づいて図 4.9 より算出した。 $A_{\text{BMO}}$  及び  $s_{\text{BMO}}$  は、BMO ナノロッドを c 軸方向に対し平行に伸びる屈曲していない連続な円柱と考え、さらに面内において最

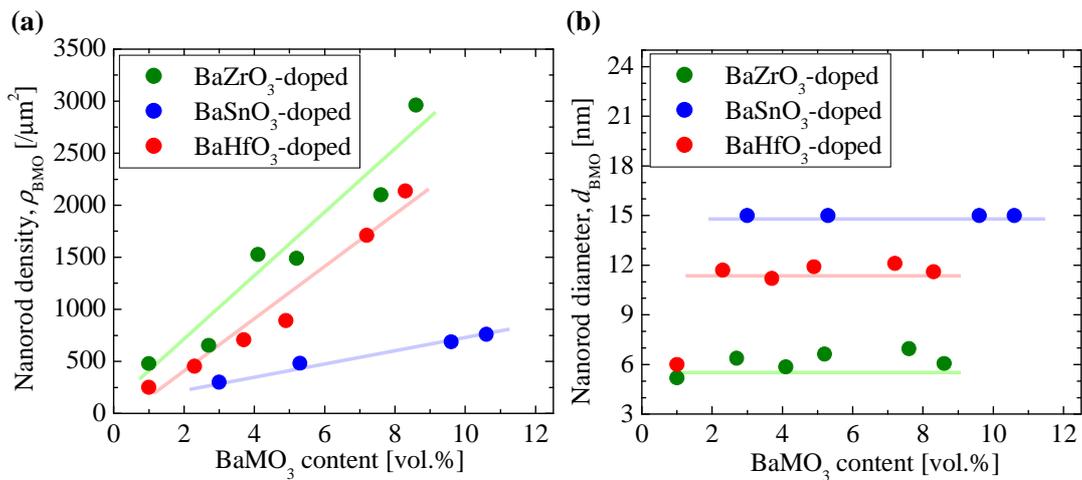


図 4.9 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの(a)数密度( $\rho_{\text{BMO}}$ )及び(b)平均直径( $d_{\text{BMO}}$ )の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

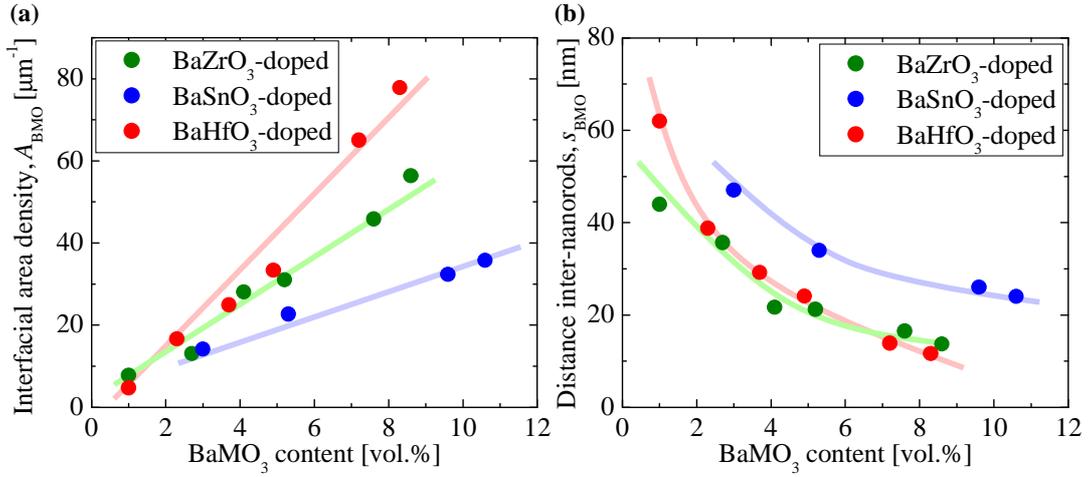


図 4.10 BaMO<sub>3</sub> ナノロッドの(a)界面積密度( $A_{\text{BMO}}$ )及び(b)界面間距離( $s_{\text{BMO}}$ )の BaMO<sub>3</sub> 添加量依存性

密充填で分布しているとき、密度( $\rho_{\text{BMO}}$ )及び直径( $d_{\text{BMO}}$ )を用いて、

$$A_{\text{BMO}} = \pi d_{\text{BMO}} \rho_{\text{BMO}} \quad (4.1)$$

$$s_{\text{BMO}} = \left( \frac{4}{3\rho_{\text{BMO}}^2} \right)^{1/4} - d_{\text{BMO}} \quad (4.2)$$

と表せる。

図 4.10(a)から、同 BMO 添加量であれば界面積密度  $A_{\text{BMO}}$  は BSO < BZO < BHO の順に大きかった。また、図 4.10(b)から、BHO 及び BZO の界面間距離  $s_{\text{BMO}}$  は同程度であったが、BSO のみ全 BMO 添加量下で広い傾向にあった。

#### 4.4 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における T<sub>c</sub> 低下機構の検討

本節では、BMO 添加 SmBCO 薄膜の T<sub>c</sub> 低下機構について、「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」の観点から検討する。

##### 4.4.1 酸素欠損

1.3.2 項で述べたように、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> は酸素量  $y$  が減少するとキャリア密度が減少し T<sub>c</sub> が低下する。また、酸素量の変化は  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸の各格子定数を変化させる<sup>[3]</sup>。具体的には、酸素量  $y$  が 7 から 6 に減少するに従い T<sub>c</sub> は低下する。ま

た、酸素量の減少に伴い *c* 軸長は伸長し、斜方晶から正方晶に転移するため *ab* 軸長の差が小さくなる(斜方晶性が小さくなる)。この酸素量の減少に伴う T<sub>c</sub> 及び格子定数の変化は、4.3.2 項で示した BMO 添加量増加に伴う T<sub>c</sub> 及び格子定数の変化と類似している。したがって、BMO 添加 SmBCO 薄膜における T<sub>c</sub> の低下は、SmBCO 母相に働く引張応力を緩和するために、酸素欠損により *c* 軸長を伸長させ T<sub>c</sub> が低下している可能性が考えられる。

図 4.11(a)(b)に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜の *c* 軸長及び斜方晶性に対する T<sub>c</sub> を示す。また、それぞれに SmBCO バルク体における酸素欠損時の *c* 軸長及び斜方晶性に対する T<sub>c</sub> を黒色破線で示す。図 4.11(a)において、BMO 添加による *c* 軸長

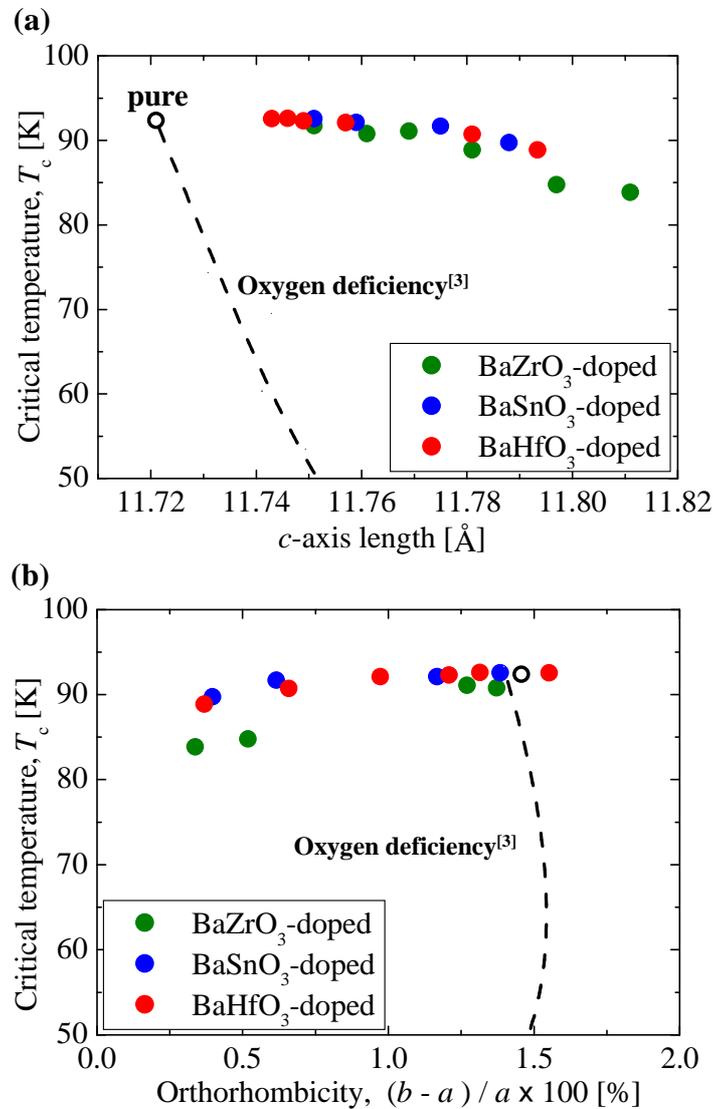


図 4.11 BaMO<sub>3</sub> 添加及び酸素欠損による SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の格子定数と T<sub>c</sub> の変化  
(a) *c* 軸長 (b) 斜方晶性

伸長に対する T<sub>c</sub> の傾向と、酸素欠損による c 軸長の伸長と T<sub>c</sub> の傾向が大きく異なっていることがわかる。BMO 添加 SmBCO 薄膜においては、c 軸長が 11.76 Å 程度までは T<sub>c</sub> が低下せず 92 K 程度であるのに対し、酸素欠損の場合、11.75 Å で T<sub>c</sub> は 50 K と非常に低くなっている。図 4.11(b)においても同様に、BMO 添加と酸素欠損による斜方晶性の変化傾向は大きく異なっている。

したがって、酸素欠損は BMO 添加 SmBCO 薄膜における T<sub>c</sub> 低下の主要因ではないと考えられる。

#### 4.4.2 元素置換

Teranishi らは BZO 及び BSO 添加 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(ErBCO)薄膜において、BMO に含まれる Zr や Sn が ErBCO の Cu サイトに置換し、ErBCO 母相の c 軸長が伸長した可能性があるとして報告している<sup>[4]</sup>。REBCO において、Cu サイトは CuO 鎖と CuO<sub>2</sub> 面の 2 種類が存在する。CuO 鎖への置換ではクーパー対の破壊やキャリアの局在に伴い、キャリアがアンダードープ状態になるため T<sub>c</sub> が低下し<sup>[14]</sup>、CuO<sub>2</sub> 面への置換では CuO<sub>2</sub> 面の平坦性が乱されるために T<sub>c</sub> が低下することが報告されている<sup>[15]</sup>。

図 4.12 に YBCO の Cu サイトを Fe で置換した YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の置換量 x に対する T<sub>c</sub> 及び格子定数を示す<sup>[5]</sup>。Cu サイトを Fe で置換した場合、置換量の増加に伴い T<sub>c</sub> が低下する。また、バルク体において Fe は CuO 鎖の Cu と置換することが報告されており、Cu に比べ酸化数が多いため b 軸方向だけでなく a 軸方向にも酸素が配列する。そのため、置換量の増加に伴い a 軸長と b 軸長が近づき斜方晶から正方晶に転移する。BMO 添加 SmBCO 薄膜において、BMO の M

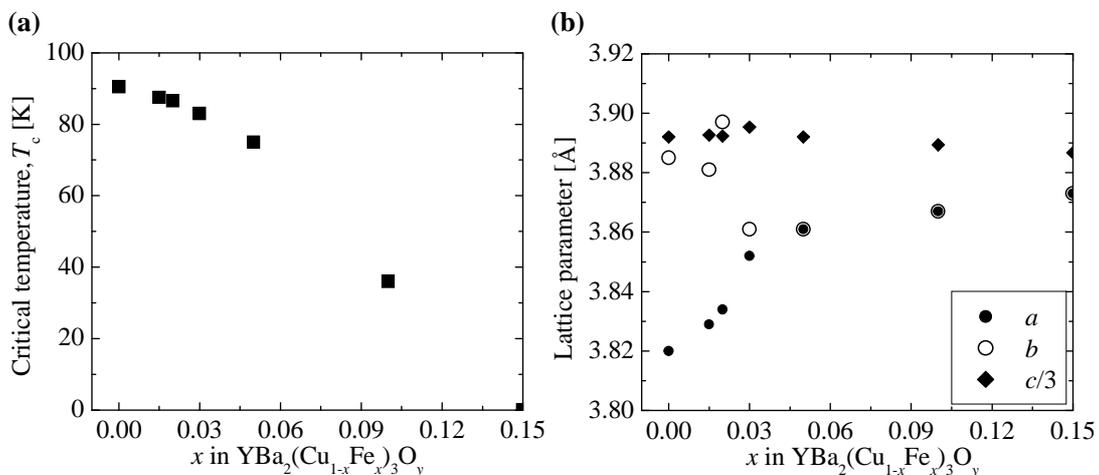


図 4.12 YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> における置換量  $x$  と (a)  $T_c$  及び (b) 格子定数の関係<sup>[5]</sup>

表 4.3 Cu、Fe 及び M 元素のイオン半径(配位数: 6)<sup>[15]</sup>

Element	Cu	Fe	Zr	Sn	Hf
Ion radius (Valence)	0.57 (2+)	0.585 (4+)	0.72 (4+)	0.69 (4+)	0.71 (4+)

元素が Cu サイトに置換し T<sub>c</sub> が低下していると仮定した場合、BMO 添加量の増加つまり M 元素の置換量の増加に伴い T<sub>c</sub> が低下し、a 軸長と b 軸長が近づく傾向は一致している。図 4.12(b)において、c 軸長は Fe の置換量にほとんど依存せず一定であるが、これは Fe と Cu のイオン半径が非常に近いためである。表 4.3 に Cu、Fe 及び M 元素のイオン半径(配位数: 6)を示す<sup>[16]</sup>。BMO の M 元素は Cu や Fe と比較しイオン半径が大きいため、SmBCO の Cu サイトに置換した場合、SmBCO の c 軸長は置換量の増加に伴い長くなると考えられ、BMO 添加量の増加と傾向が一致する。Cu サイトへの M 元素の置換に関する T<sub>c</sub> や格子定数の報告はなく、定量的に比較することは出来ないが、元素置換時と BMO 添加時の T<sub>c</sub> の低下及び格子定数の変化の傾向は類似していることから、M 元素が SmBCO の Cu サイトに置換することで、T<sub>c</sub> の低下及び格子定数の変化が生じた可能性は否定できない。

#### 4.4.3 結晶格子の歪

REBCO の T<sub>c</sub> に対する応力の影響は、単結晶を用いた一軸圧縮または静水加圧の圧縮応力においてのみ検討されており、引張応力に関する報告はない。これは、機械的に単結晶材料に対して引張応力を印加することが困難なためである。

REBCO 単結晶に圧縮応力を印加した場合、結晶軸によって応力の強さに対する T<sub>c</sub> 変化が異なることが知られている。図 4.13 に YBCO 単結晶に対し一軸圧縮した場合の T<sub>c</sub> の圧力依存性を示す<sup>[6]</sup>。b 軸に対し平行に圧縮した場合 T<sub>c</sub> は向上し、a 軸の場合は T<sub>c</sub> が低下する。また、c 軸に対し平行に圧縮した場合は僅かに T<sub>c</sub> が低下する。ab 軸方向への応力に対する T<sub>c</sub> の変化傾向は逆であり、それぞれの変化率が同程度であることから、静水加圧や c 軸方向への応力による ab 軸長の弾性変形の場合、ab 軸に対する応力が同方向であるため T<sub>c</sub> の圧力効果は相殺され、c 軸の効果が支配的になると報告されている<sup>[7]</sup>。BMO 添加 SmBCO 薄膜の場合、SmBCO の ab 軸には、共に BMO との格子不整合による引張応力が働いていると考えられる。したがって、ab 軸への応力に対する T<sub>c</sub> の変化は相殺され、c 軸への引張応力の効果のみが T<sub>c</sub> に表れていると考えられる。しかしながら、図 4.13 の c 軸に対する圧力効果は圧縮応力に対する結果であり、BMO 添加

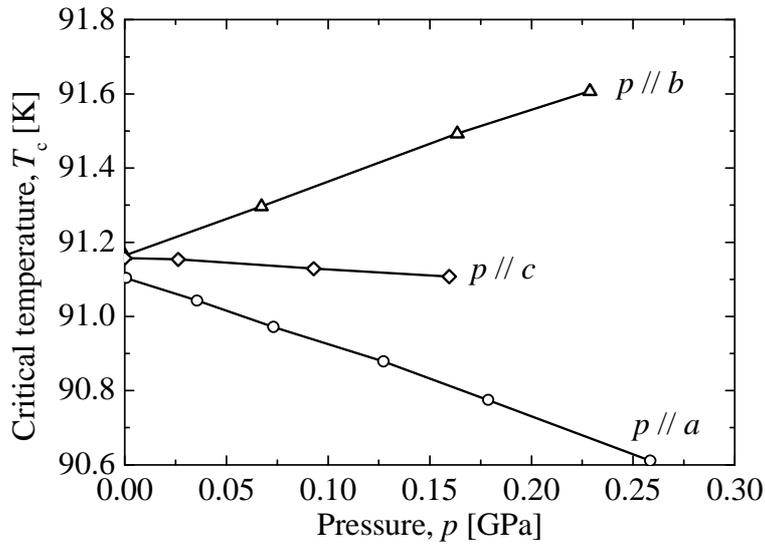


図 4.13 YBCO 単結晶に対する一軸圧縮応力印加時の  $T_c$  の変化<sup>[6]</sup>

SmBCO 薄膜とは比較できず、 $c$  軸に対する引張応力により  $T_c$  が低下している可能性は否定できない。

以上の結果から、BMO 添加 SmBCO 薄膜における  $T_c$  低下機構は、「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」のいずれかの要因のみでは説明することが出来ず、さらに、いずれの可能性も完全に否定することが出来なかった。したがって、これら全ての要因が複合的に BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  を低下させていると考えられる。

#### 4.5 格子ストレスの BaMO<sub>3</sub> 材料依存性と $T_c$ 低下の抑制

前節において、SmBCO-BMO 間に生じる「結晶格子の歪」による直接的な要因と、SmBCO の格子定数を変化させ格子ストレスを緩和するために生じやすくなる、「酸素欠損」や「元素置換」による間接的な要因が複合的に BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  を低下させている可能性があるとして結論付けた。これら 3 つの要因は、いずれも SmBCO-BMO 間に生じる格子ストレスに起因する。また、図 4.9 において、 $T_c$  の低下は BMO 材料を問わず  $c$  軸長に依存していた。したがって、BMO 材料の選択によって格子ストレスを軽減し  $c$  軸長の伸長を抑えることで、BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下を抑制できる可能性がある。そこで本節では、BMO 材料に対する格子ストレスの差異を検討し、 $T_c$  低下の抑制に適した BMO 材料の性質について検討する。

格子ストレスは SmBCO-BMO 界面で生じるため、界面積密度(単位体積当たりの界面積)の増加に伴い大きくなると考えられる。図 4.14 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における c 軸長の SmBCO-BMO 界面積密度依存性を示す。全ての BMO 添加薄膜の c 軸長が界面積密度の増加に伴い長くなった。また、BZO 及び BSO は概ね同じ直線上に乗り、単位界面積あたりの格子ストレスが同程度に働いていると考えられる。一方、BZO 及び BSO と比較し、BHO 添加薄膜の c 軸長は全ての界面積密度において短く、3つの BMO 材料の中で最も格子ストレスが弱く、T<sub>c</sub> に与える影響が小さいと考えられる。

格子ストレスの大きさが異なる原因としては、BMO 材料ごとに格子不整合率とヤング率が異なるためと考えられる。表 4.1 に示したように、BMO 材料はそれぞれ格子定数が異なるため、SmBCO との格子不整合率が異なる。格子ストレスは格子不整合率が大きいほど強く働くため、格子不整合率のみに注目すれば、BSO < BHO < BZO の順に格子ストレスは大きくなる。一方、ヤング率 E とは結晶格子に外部応力を加えた際の、歪 ε と応力 σ の比例定数であり、

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (4.3)$$

と表され、ヤング率が小さいほど格子が歪みやすい。表 4.4 に BMO 材料のヤング率を示す<sup>[9-11]</sup>。BZO 及び BSO と比較し、BHO のヤング率が小さい。したがっ

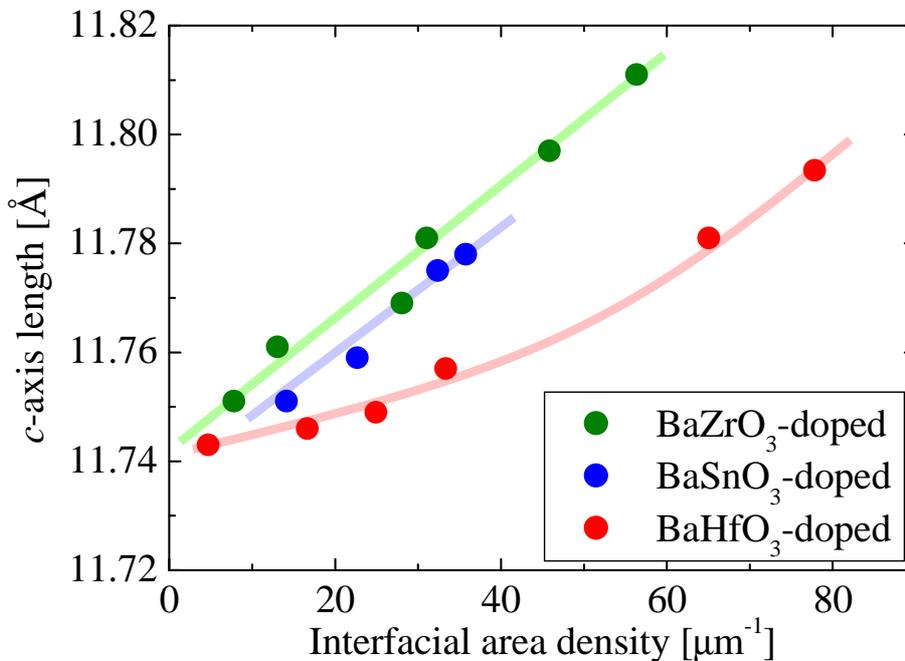


図 4.14 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における c 軸長の SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>-BaMO<sub>3</sub> 界面積密度依存性

表 4.4 BaMO<sub>3</sub> 材料のヤング率

material	BaZrO <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	BaSnO <sub>3</sub> <sup>[10]</sup>	BaHfO <sub>3</sub> <sup>[11]</sup>
young's modulus [GPa]	243	244	194

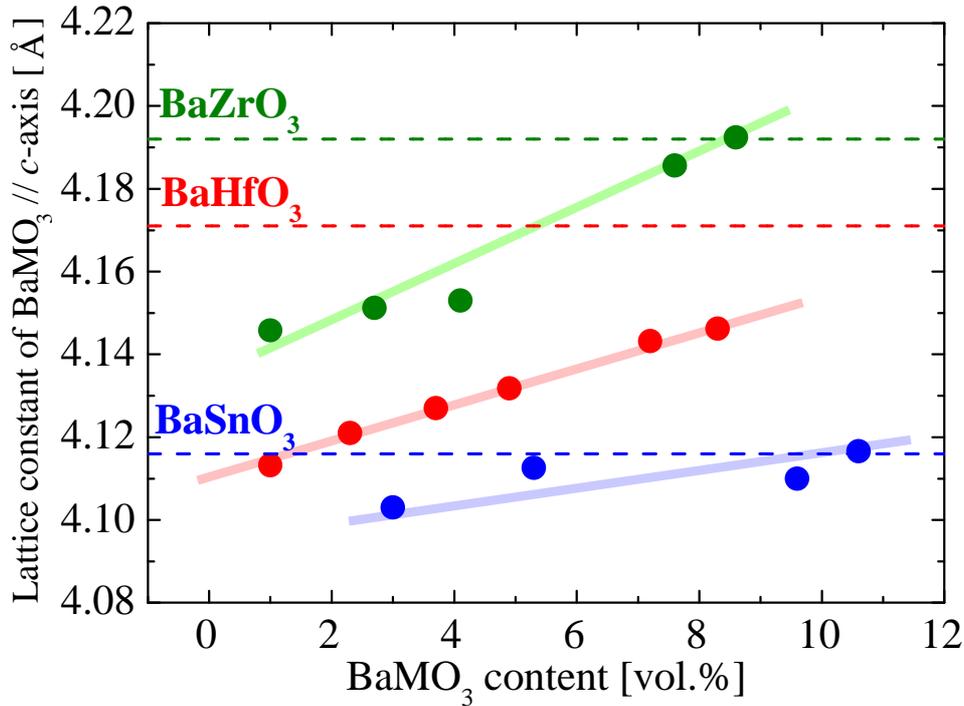


図 4.15 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における c 軸方向に平行な BaMO<sub>3</sub> の格子定数の SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>-BaMO<sub>3</sub> 界面積密度依存性

て、格子ストレスを受けた際に BHO は歪みやすく、BHO 格子自身が歪むことにより SmBCO に与える格子ストレスが軽減されている可能性が考えられる。

図 4.15 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における SmBCO 母相の c 軸方向に平行な BMO の格子定数に対する SmBCO-BMO 界面積密度依存性を示す。破線で各 BMO 材料のバルク体における格子定数を示す。なお、BMO の格子定数は X 線回折パターンに見られた BMO(200)ピークから求めた。低界面積密度(低添加量)下では、全ての BMO 材料の格子定数がバルク体の格子定数と比べ小さく、SmBCO-BMO 界面において圧縮応力を受け歪んでいるが、界面積密度の増加とともにバルク体の格子定数に近づいた。BZO 及び BSO の格子定数は、界面積密度がそれぞれ 60 μm<sup>-1</sup> 及び 40 μm<sup>-1</sup> 程度でバルク体の格子定数と同程度まで伸長した。一方、BHO は 80 μm<sup>-1</sup> においてもバルク体の格子定数に達していなかった。したがって、BHO は BZO や BSO と比較し格子が歪みやすく、SmBCO に与え

ている格子ストレスが小さいと考えられる。この結果は、同程度の応力に対して BZO や BSO と比較し BHO が歪みやすいという、ヤング率による考察と定性的に一致する。

図 4.16 に各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における T<sub>c</sub> のナノロッド界面間距離依存性を示す。破線で無添加薄膜の T<sub>c</sub> を示す。全ての BMO 添加薄膜において、ナノロッド界面間距離の減少に伴い T<sub>c</sub> が低下している。また、それぞれの BMO 添加薄膜において、ナノロッド界面間距離が白抜き矢印で示す一定距離以上では T<sub>c</sub> がほとんど変化していない。これは、格子ストレスが働く領域つまりは低 T<sub>c</sub> 領域が、ナノロッド界面から一定距離で緩和するためであると考えられる。図 4.17 にナノロッド界面間距離が(a)遠い場合と(b)近い場合の格子ストレスと T<sub>c</sub> の模式図を示す。界面間距離が遠い場合、隣接するナノロッドの界面で生じた格子ストレス及び低 T<sub>c</sub> 領域は互いに重なり合う前に緩和し、界面間の中間地点近傍に格子ストレスの影響しない高 T<sub>c</sub> 領域が残存する。本研究において、T<sub>c</sub> は微小な電流で測定しているため、僅かでも高 T<sub>c</sub> 領域が連続していれば部分的に低 T<sub>c</sub> 領域が存在していても T<sub>c</sub> は高く測定される。一方、界面間距離が近い場合では、隣接するナノロッドの界面で生じた格子ストレス及び低 T<sub>c</sub> 領域が重なり合い、薄膜全体として T<sub>c</sub> が低下すると考えられる。T<sub>c</sub> が低下し始めるナノロッド界面間距離は BHO < BSO < BZO の順に大きくなり、それぞれ 30 nm、40 nm 及び 50 nm 程度であった。界面から格子ストレスが緩和するまでに要する距離

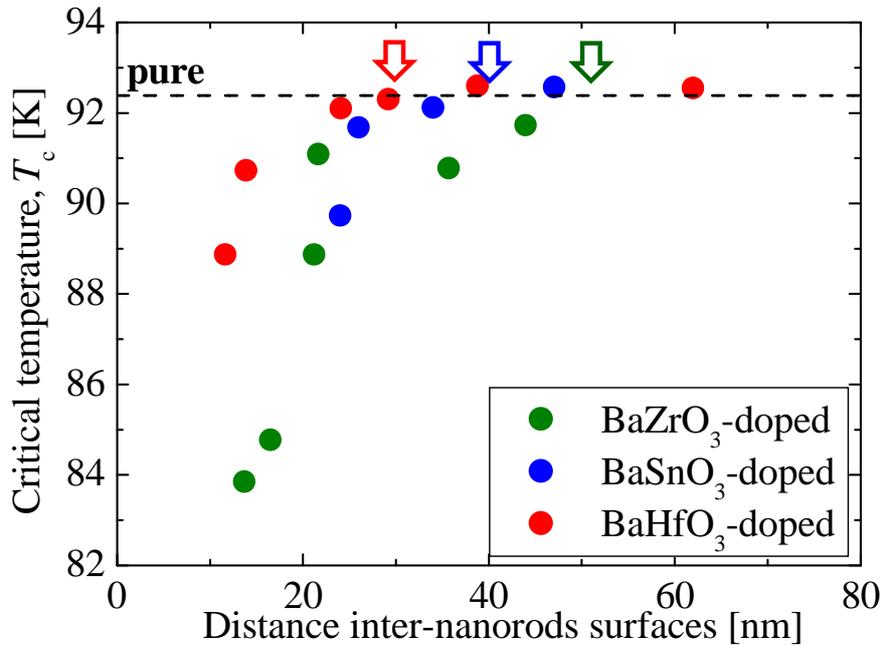


図 4.16 BaMO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における T<sub>c</sub> のナノロッド界面間距離依存性

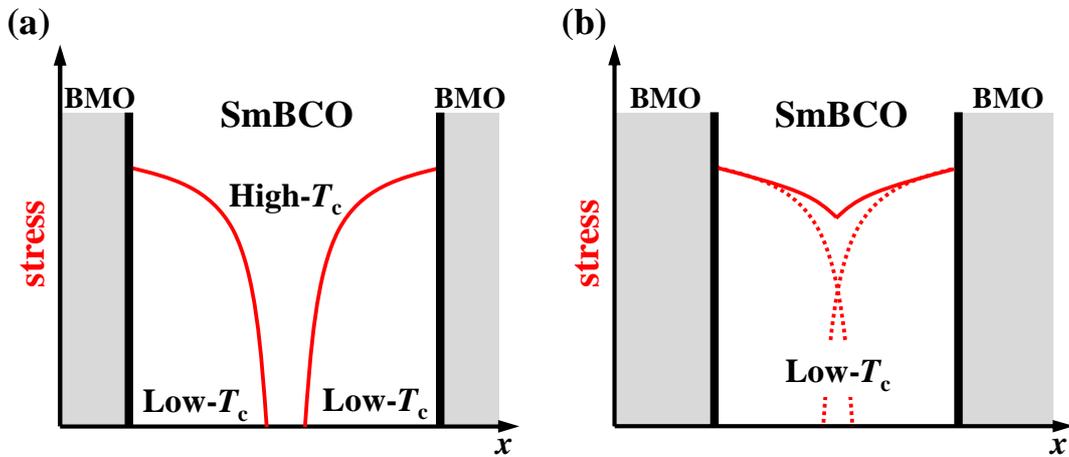


図 4.17 ナノロッド界面間距離が(a)遠い場合と(b)近い場合の格子ストレスと  $T_c$  の模式図

はそれぞれの 1/2 程度であると考えられる。全ての薄膜において格子ストレスを伝搬する媒質は SmBCO であるため、ストレスの緩和距離は界面で生じるストレスの大きさに比例すると考えられる。したがって、最も緩和距離が短い BHO は SmBCO に与える格子ストレスが BZO や BZO に比べ小さいと考えられ、ヤング率からの考察と一致する。

以上の結果より、BMO 添加 REBCO 薄膜における  $T_c$  低下の抑制に適した BMO 材料は、SmBCO との格子不整合率が小さく、さらにヤング率が小さい材料であると考えられる。

## 4.6 小括

本章では、BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下機構の解明を目的として、BMO 添加量を変化させた BZO、BSO 及び BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、それらの  $T_c$  及び格子定数の変化を、REBCO の  $T_c$  低下要因である「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」と比較検討した。また、3 つの BMO 材料間で格子ストレスの比較を行うことで、 $T_c$  低下の抑制方法について使用する材料の観点から検討した。

- 1) 断面 TEM 観察及び  $J_c$  の磁場印加角度依存性から、全ての BMO 添加 SmBCO 薄膜において、BMO ナノロッドが直線的かつ連続的、さらに SmBCO の  $c$

軸方向に概ね平行に成長していることを確認した。したがって、BMO ナノロッド導入による  $T_c$  低下の影響は、BMO 材料の差異のみに依存すると考えられる。

- 2) TEM 観察及び表面 DFM 観察から算出した BMO ナノロッドの数密度は、BMO 材料を問わず BMO 添加量の増加に伴って増加した。また、ナノロッドの直径は BMO 添加量に依存せず、BZO は 6 nm、BHO は 12 nm、BSO は 15 nm 程度の大きさで導入されていた。
- 3) 全ての BMO 添加 SmBCO 薄膜において、BMO 添加量の増加に伴い  $T_c$  が低下し SmBCO の  $c$  軸長が伸長した。さらに、SmBCO の  $a$  軸長と  $b$  軸長の差が小さくなり、斜方晶性が低下した。各薄膜の  $c$  軸長と  $T_c$  の関係が BMO 材料によらず同様であることから、BMO 添加 SmBCO 薄膜における  $T_c$  の低下及び  $c$  軸長の伸長は、BMO 材料を問わず同じ要因で生じていると考えられる。
- 4) BMO 添加 SmBCO 薄膜における格子定数及び  $T_c$  の変化を、「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」のそれぞれの場合に生じる格子定数及び  $T_c$  の変化と比較した結果、いずれかの要因のみでは BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下機構を説明することが出来ず、さらに、いずれの可能性も完全に否定することが出来なかった。したがって、これら全ての要因が複合して BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  を低下させている可能性が高いと考えられる。
- 5) 各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における SmBCO の  $c$  軸長の SmBCO-BMO 界面積密度依存性から、同じ界面積密度下において、BZO や BSO と比較し BHO の  $c$  軸長伸長量が少ないことがわかった。また、BMO の  $c$  軸方向に平行な格子定数の SmBCO-BMO 界面積密度依存性から、BZO や BSO と比較し BHO は、より高界面積密度下においても SmBCO からの圧縮応力により歪んでいることが確認された。これらの結果から、SmBCO-BHO 間に働く格子ストレスが他と比較し小さく、その原因は BHO のヤング率が小さいためであると考えられる。
- 6) 各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における  $T_c$  のナノロッド界面間距離依存性から、SmBCO-BMO 界面から広がる格子ストレス及び低  $T_c$  領域は、BHO < BSO < BZO の順に大きくなり、それぞれ 15 nm、20 nm、25 nm 程度であると考えられる。

以上の結果から、BMO 添加 REBCO 薄膜における  $T_c$  の低下は、REBCO-BMO 界面で働く格子ストレスによる「結晶格子の歪」、格子定数を変化させ格子ストレスを緩和するために生じる「酸素欠損」及び「元素置換」の複合要因で生じていると考えられる。また、 $T_c$  低下の抑制に適した BMO 材料は、ヤング率が小さく REBCO 母相との格子不整合率が小さい材料であると考えられる。

## 参考文献

- [1] P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Physica C* **469** (2009) 1380.
- [2] T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takano : *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 93905.
- [3] M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kumagawa: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [4] R. Teranishi, S. Yasunaga, H. Kai, K. Yamada, M. Mukaida, N. Mori, T. Fujiyoshi, A. Ichinose, S. Horii, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Kita and S. Awaji: *Physica C* **468** (2008) 1522.
- [5] X. Youwen, M. Suenaga, J. Tafto, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh and P. Zolliker: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6667.
- [6] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G. W. Crabtree and J. Guimpel: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2130.
- [7] A. Gurevich and E. A. Pashitskii: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6213.
- [8] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [9] S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi and K. Kurosaki: *J. Alloys Compd.* **359** (2003) 109.
- [10] T. Maekawa, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *J. Alloys Compd.* **416** (2006) 214.
- [11] T. Maekawa, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *J. Alloys Compd.* **407** (2006) 44.
- [12] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 32002.
- [13] T. A. Jamadar, A. Roy and A. K. Ghosh: *Physica C* **492** (2013) 59.
- [14] R. K. Singhal: *J. Alloys Compd.* **495** (2010) 1.
- [15] S. Adachi, C. Kasai, S. Tajima, K. Tanabe, S. Fujihara and T. Kimura: *Physica C* **351** (2001) 323.
- [16] R. D. Shanon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.

## 第五章

# バイクリスタル基板上に作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 粒界電流特性及び微細構造観察

### 5.1 緒言

BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜の  $J_c^{\text{self}}$  は無添加薄膜と比較して低下するケースが多い。その理由としては、BMO ナノロッドと REBCO 母相界面に生じる格子歪が弱結合として振舞うためであると考えられてきた<sup>[1]</sup>。しかし、3.4.2 項において、BHO 添加量が 3.7 vol.% 以下の BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c^{\text{self}}$  が、無添加 SmBCO 薄膜と比較して大幅に向上していることが確認された。同様の傾向は、BHO 添加 YBCO 薄膜<sup>[2]</sup>や他の BMO 添加 REBCO 薄膜<sup>[3-5]</sup>においても確認されており、適量の BMO ナノロッド導入が  $J_c^{\text{self}}$  を向上させる効果を持つ可能性が示唆された。

BHO ナノロッドの導入により  $J_c^{\text{self}}$  が向上した原因としては、自己磁場に対するピンニング効果と粒界電流特性の向上が考えられる。自己磁場付近の低磁場における磁束状態は、Vortex glass (VG) 相であると考えられる。そのため、本研究で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜のような、ナノロッドが直線的かつ連続的に導入されている薄膜において、 $J_c^{\text{self}}$  が倍近く向上する効率的な磁束ピンニングは期待できない。したがって、BHO ナノロッド導入により  $J_c^{\text{self}}$  が向上した原因は粒界電流特性の向上である可能性が高い。

これまでの研究において、経験的に BHO 添加 SmBCO 薄膜では無添加 SmBCO 薄膜と比較し、安定して高い  $J_c^{\text{self}}$  が得られている。図 5.1 にランダムに選出した無添加薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K における  $J_c^{\text{self}}$  をそれぞれ 10 サンプルずつ示す。無添加 SmBCO 薄膜の場合、最高で  $J_c^{\text{self}}=4.0 \text{ MA/cm}^2$  程度であり、同様の成膜条件で作製した薄膜においても  $1.0 \text{ MA/cm}^2$  を下回る場合がある。一方で、BHO 添加 SmBCO 薄膜では、最低でも  $3.5 \text{ MA/cm}^2$  程度であり、 $4.0 \text{ MA/cm}^2$  を上回る薄膜が安定して得られている。この結果は、無添加 SmBCO 薄膜の場合に  $J_c^{\text{self}}$  が不安定となる要因が、BHO ナノロッドの導入により解消されている可

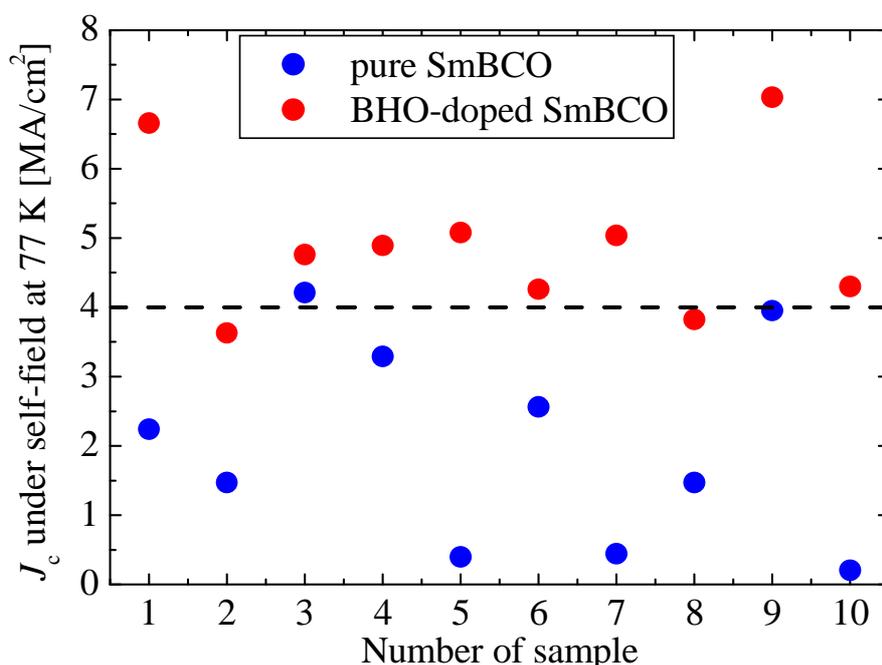


図 5.1 ランダムに 10 サンプルずつ選出した無添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜及び BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 77 K における  $J_c^{\text{self}}$

能性を示唆している。例えば、REBCO 薄膜では粒界に偏析する析出物が  $J_c$  を低下させている可能性が考えられるため、BHO ナノロッドの導入により析出物の生成が抑制され、 $J_c^{\text{self}}$  が安定して高く得られていることも考えられる。REBCO 薄膜における粒界電流特性は、バイクリスタル基板上に作製した薄膜の人工粒界で議論されることが多いが<sup>[6-8]</sup>、人工ピンニングセンターを導入した薄膜に関する報告は少なく、さらに BMO ナノロッドが導入された薄膜に関する報告はされていない。

そこで本章では、BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜の粒界電流特性に与える影響を明らかにすることを目的として、バイクリスタル基板上に無添加 SmBCO 薄膜(以下、無添加薄膜)及び BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、人工粒界における超伝導特性を比較検討した。

## 5.2 バイクリスタル基板上 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

表 5.1 にバイクリスタル基板上無添加薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の成膜条件を示す。全ての薄膜は KrF エキシマレーザー(248 nm)を用いた PLD 法により [001]チルトバイクリスタル(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT) 基板上に作製した。粒界傾角は 5°及び 10°の基板を用い、5°基板では無添加薄膜と 2.9 及び 6.1

表 5.1 バイクリスタル基板上 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製条件

パラメータ	条件
成膜方法	PLD 法
レーザー波長	248 nm (KrF)
レーザー周波数	10 Hz
エネルギー密度	1.7 J/cm <sup>2</sup>
酸素分圧	400 mTorr
基板	5°, 10° [001]-tilt bicrystal LSAT
ターゲット	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> BaHfO <sub>3</sub>
成膜基板温度	910°C
ターゲット-基板間距離	50 mm
BaHfO <sub>3</sub> 添加量	2.9, 6.1 vol.%
膜厚	約 370 nm

vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、10°基板では無添加薄膜及び 2.9 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製した。BHO 添加方法にはターゲット交換法を用い、無添加薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の成膜条件は、BHO 添加の有無及び BHO 添加量を除き全て統一した。膜厚は断面 TEM 観察から 370 nm 程度であった。

### 5.3 バイクリスタル基板上 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の粒界傾角と 自己磁場中超伝導特性

本節では、バイクリスタル基板上に作製した無添加 SmBCO 薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜の粒界傾角と自己磁場超伝導特性に関して議論する。

#### 5.3.1 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の粒界傾角

図 5.2 に粒界傾角 5°のバイクリスタル基板上に作製した無添加薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜において、人工粒界近傍で測定した SmBCO(102)面の  $\phi$ -scan 測定結果を示す。また、それぞれの基板の LSAT(202)面の  $\phi$ -scan 測定結果を黒線で示す。両薄膜において、SmBCO(102)面のピークが 5°程度の間隔を空け 2 つ観察された。ピーク間隔は無添加薄膜において 4.5°、BHO 添加 SmBCO 薄膜において 5.1°と、僅かに BHO 添加 SmBCO 薄膜で粒界傾角が大きくなっているが、

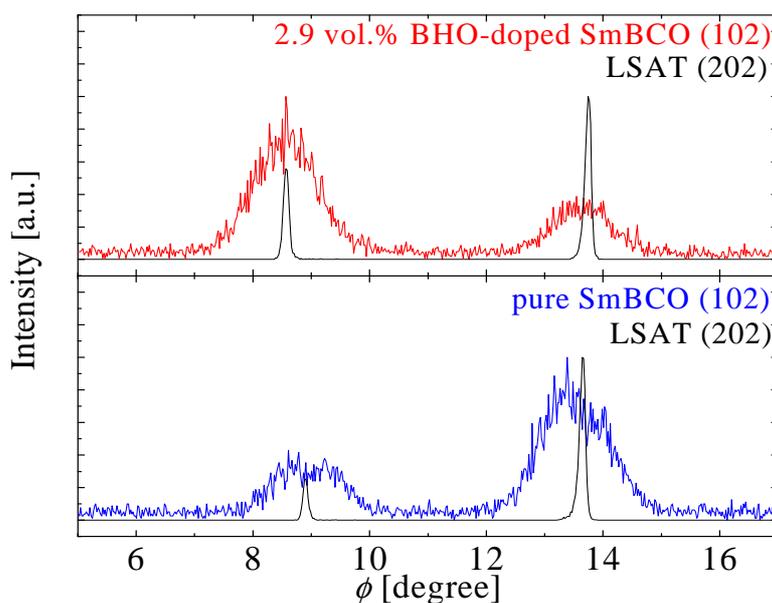


図 5.2 5°基板上無添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜及び BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の人工粒界上で測定した  $\phi$ -scan 測定結果

各基板と薄膜のピーク位置が一致していることから、バイクリスタル基板の個体差に起因する差である。なお、それぞれの薄膜において、観察された 2 つのピーク強度比が異なっているが、ピーク強度は X 線照射面積に比例することから、測定時の試料設置位置に依存した X 線照射面積差によって生じたものである。

5°基板上に作製した 6.1 vol.% 薄膜や、10°基板上に作製した無添加薄膜及び 2.9 vol.% 薄膜においても粒界傾角に変化は観察されなかった。したがって、BHO ナノロッドの導入は SmBCO 母相の粒界傾角に影響を及ぼさないことが確認された。

### 5.3.2 自己磁場超伝導特性

表 5.2 に 5°基板上に作製した無添加薄膜、2.9 及び 6.1 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜、10°基板上に作製した無添加薄膜及び 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $c$  軸長及び人工粒界を跨いで測定した  $T_c$  と 77 K における  $J_c^{\text{self}}$  を示す。まず、 $T_c$  及び  $c$  軸長は無添加薄膜の場合、粒界傾角を問わず本論文第 3 章で示した LAO 単結晶基板上に作製した無添加薄膜 ( $T_c = 92.4$  K,  $c$  軸長 = 11.73 Å) と同程度であった。また、BHO 添加 SmBCO 薄膜では、どちらの基板においても  $c$  軸長が伸長し  $T_c$  が低下しているが、その伸長幅と低下幅は第 3 章で確認した LAO 単結晶基板上 BHO 添加 SmBCO 薄膜程度であった。

表 5.2 粒界傾角 5°及び 10°基板上無添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜と BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の *c* 軸長、*T<sub>c</sub>* 及び 77 K における *J<sub>c</sub><sup>self</sup>*

Substrate	Film	<i>c</i> -axis length [Å]	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>J<sub>c</sub><sup>self</sup></i> @ 77 K [MA/cm <sup>2</sup> ]
	Pure	11.73	92.7	0.96
5°-tilt	BaHfO <sub>3</sub> -doped (2.9 vol.%)	11.75	91.1	1.03
	BaHfO <sub>3</sub> -doped (6.1 vol.%)	11.76	91.0	0.66
-----				
10°-tilt	Pure	11.73	92.5	0.094
	BaHfO <sub>3</sub> -doped (2.9 vol.%)	11.75	90.7	0.098

次に 77 K における *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* を比較する。5°基板では無添加薄膜と比較し 2.9 vol.% 薄膜の *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* が僅かに大きい、共に 1.0 MA/cm<sup>2</sup> 程度であり、6.1 vol.% 薄膜の *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* は BHO 添加量の増加に伴って低下したと考えられる。10°基板上においても同様であり、無添加薄膜と 2.9 vol.% 薄膜の *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* は同程度であった。両基板上において BHO ナノロッドの導入による *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* の向上は認められなかったが、図 5.1 に示したように、無添加薄膜及び BHO 添加 SmBCO 薄膜のどちらにおいても *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* にばらつきが生じるため、本研究の結果がばらつきの範囲内で同程度の *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* を示した可能性もあり、より詳細に検討する必要があると考えられる。

LSAT 単結晶基板上に作製した無添加薄膜の 77 K における *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* は 2.64 MA/cm<sup>2</sup> であったため、粒界傾角が 5°では *J<sub>c</sub><sup>self</sup>* が 1/2 以下となり、10°では 1 桁以上低下している。この結果は 1.3.2 項で示した、D. Dimos らによって報告されている *J<sub>c</sub>* の粒界傾角依存性と非常によく一致した<sup>[9]</sup>。

#### 5.4 バイクリスタル基板上 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性

本節では、BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜の磁場中における粒界電流特性に与える影響を検討するために、界面抵抗 *R<sub>nA</sub>* と呼ばれる人工粒界を跨ぐ場合に生じる特異なパラメータや *J<sub>c</sub>* の磁場依存性、磁場印加角度依存性に関して議論する。

#### 5.4.1 バイクリスタル基板上 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の電流-電圧特性

図 5.3 に 5°基板上に作製した無添加薄膜及び 2.9 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K、1 T における人工粒界を跨ぐ電圧-電流密度( $V$ - $J$ )特性を示す。単結晶基板上に作製した均質な REBCO 薄膜の場合、磁束クリープ及び磁束フローにより生じる電圧は薄膜全体で発生するため、電圧  $V$  ではなく電界  $E$  を用い  $E$ - $J$  特性を評価する。しかし、人工粒界を跨ぐ場合では、電圧は主に微小な厚さしか持たない人工粒界で発生するため、電界を用いず電圧で議論される。

図 5.3 において、単結晶上に作製した REBCO 薄膜で観察されるような  $n$  値モデルに従う  $V$ - $J$  曲線ではなく、両薄膜に 2 段階の電圧の立ち上がりが観察された。この  $V$ - $J$  曲線の形状は、人工粒界を跨ぐ薄膜の場合では一般的であり、2.9 vol.% 薄膜の  $V$ - $J$  曲線に①と示した領域では、人工粒界において電圧が発生しており、②と示した領域では、人工粒界と粒内の両方で電圧が発生していると報告されている<sup>[10]</sup>。ゼロ電圧から線形に立ち上がる①の領域は、Non-Ohmic, Linear Differential (NOLD) 領域と呼ばれ、NOLD 領域の存在は人工粒界で  $J_c$  が制限されている証拠となる。本研究で NOLD 領域が観察された  $V$ - $J$  曲線における  $J_c$  は、NOLD 領域を線形近似し 1  $\mu$ V/cm を閾値として決定した。

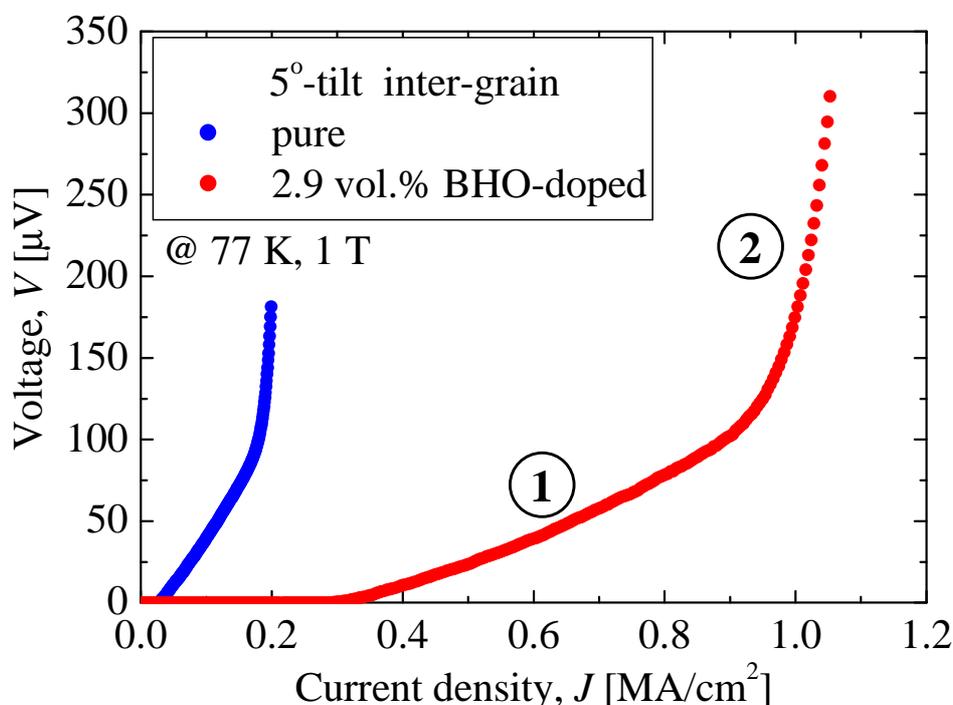


図 5.3 5°基板上無添加薄膜及び 2.9 vol.%BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 77 K、1 T における人工粒界を横断した電圧-電流密度( $V$ - $J$ )特性

NOLD 領域の傾きは、界面抵抗  $R_nA$  または常伝導トンネル抵抗と呼ばれ、人工粒界で生じる磁束フロー抵抗である。本研究における人工粒界は傾角粒界であり、傾角粒界上には転位が一定間隔で配列している<sup>[11, 12]</sup>。転位の周囲は弱超伝導状態となるため、粒内と比較して人工粒界では磁束フローが生じやすい。傾角  $\theta$  の小傾角粒界における転位間隔  $d$  は、幾何学的な計算から、

$$d = \frac{b}{\tan \theta} \quad (5.1)$$

と表され、 $\theta < 15^\circ$  では  $d \approx b/\theta$  と近似される<sup>[13]</sup>。ここで  $b$  はバーガースベクトルの大きさである。SmBCO 薄膜の場合、 $b$  は SmBCO の  $a$ 、 $b$  軸長程度である。 $b$  を 4 nm と考え(5.1)式から転位間隔を計算すると、粒界傾角が  $5^\circ$  では  $d=4.5$  nm、 $10^\circ$  では  $d=2.3$  nm 程度であり、転位間隔は傾角の増加に伴い狭くなり、転位密度が増加する。転位密度が増加すると、隣接する転位周辺の弱超伝導領域が近づくため、磁束フローが生じやすくなり  $R_nA$  値が大きくなると考えられる。また、転位の周囲には半径 1 ~ 2 nm 程度の弱超伝導領域が広がっているため、粒界傾角が  $10^\circ$  では隣接する弱超伝導領域が重なり、粒界全体が弱超伝導層なる。したがって、 $10^\circ$  基板上 SmBCO 薄膜の粒界における  $J_c$  は、どのような磁場下または温度下においても粒内の  $J_c$  よりも低くなると考えられる。また、 $R_nA$  値は磁場に依存しないと報告されている<sup>[14]</sup>。

#### 5.4.2 界面抵抗 $R_nA$ の磁場依存性

図 5.4 に  $5^\circ$  及び  $10^\circ$  基板上に作製した無添加薄膜と 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K、 $B//c$  における  $R_nA$  の磁場依存性を示す。 $5^\circ$  基板上に作製した無添加薄膜と 2.9 vol.% 薄膜の 1 T から 6 T までの  $R_nA$  値は、100 ~ 200 p $\Omega$  cm<sup>2</sup> で磁場に依存せず、粒界傾角  $5^\circ$  基板上薄膜の  $R_nA$  値が 200 p $\Omega$  cm<sup>2</sup> 程度と他のグループによって報告されている値と一致する<sup>[15]</sup>。6 T 以上の磁場下では、粒内の  $J_c$  が低下し、人工粒界の  $J_c$  より低くなり NOLD 領域が消失した。その結果、 $n$  値モデルに従う  $E$ - $J$  曲線に近づいたため  $R_nA$  値を定義することが出来なかった。つまり、 $5^\circ$  基板上薄膜において NOLD 領域が観察され、 $R_nA$  が磁場に依存しない 6 T 以下の磁場下では、両薄膜の  $J_c$  が人工粒界で制限されていると言える。一方、 $10^\circ$  基板上に作製した薄膜では、自己磁場から 9 T までの全磁場領域で NOLD 領域が観察され、 $R_nA$  が磁場に依存しなかった。 $10^\circ$  基板では  $5^\circ$  基板と比較し人工粒界の  $J_c$  が著しく低いため、9 T においても粒内  $J_c$  は人工粒界の  $J_c$  よりも高く、全体の  $J_c$  が人工粒界において制限されていると考えられる。 $10^\circ$  基板上薄膜の  $R_nA$  値は  $5^\circ$  基板上薄膜と比較して、粒界傾角の増加により 1 桁程度大きくなった。

$R_nA$  の絶対値に注目すると、 $5^\circ$  及び  $10^\circ$  基板のどちらにおいても、無添加薄膜

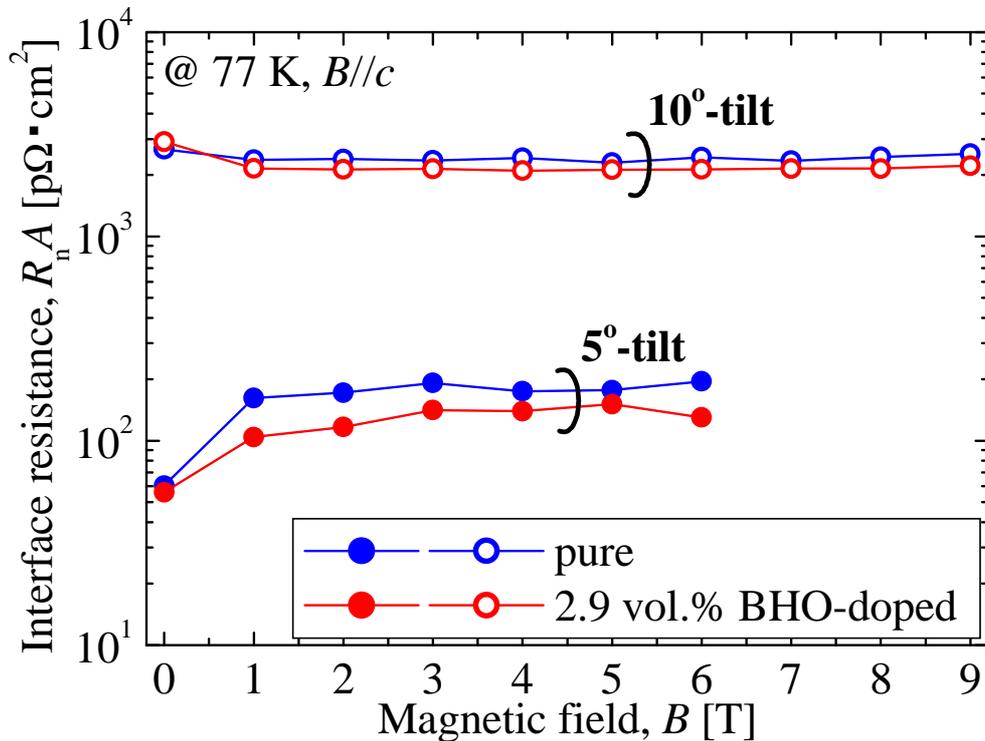


図 5.4 5°及び10°基板上無添加薄膜と2.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の77 K、B//cにおけるR<sub>nA</sub>の磁場依存性

と比較し2.9 vol.%薄膜のR<sub>nA</sub>がやや低くなっているため、BHOナノロッドの導入がR<sub>nA</sub>を低下させる効果を持つことが示唆されている。

### 5.4.3 臨界電流密度J<sub>c</sub>の磁場依存性

図 5.5 に5°及び10°基板上に作製した無添加薄膜と2.9 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜の77 K、B//cにおけるJ<sub>c</sub>の磁場依存性を示す。比較のために、LSAT 単結晶基板上に作製した無添加薄膜(intra-grain pure SmBCO)の77 K、B//cにおけるJ<sub>c</sub>の磁場依存性も示す。単結晶基板上無添加薄膜と比較して5°基板上無添加薄膜のJ<sub>c</sub>は、自己磁場から7 Tの広い磁場領域で低下しているが、8 T以上の高磁場下では同程度のJ<sub>c</sub>を示している。前項で示したR<sub>nA</sub>の磁場依存性から、6 T以下の磁場下ではJ<sub>c</sub>が人工粒界で制限されていることが確認されている。したがって、低磁場領域では人工粒界で制限されるためJ<sub>c</sub>が低下し、8 T以上では粒内J<sub>c</sub>の低下により人工粒界でJ<sub>c</sub>が制限されず、単結晶基板上薄膜と同程度のJ<sub>c</sub>を示したと考えられる。

5°基板上2.9 vol.%薄膜のJ<sub>c</sub>は5°基板上無添加薄膜と比較して、自己磁場近傍を除く広い磁場領域で向上していることが確認された。また、1 Tまでの低磁場

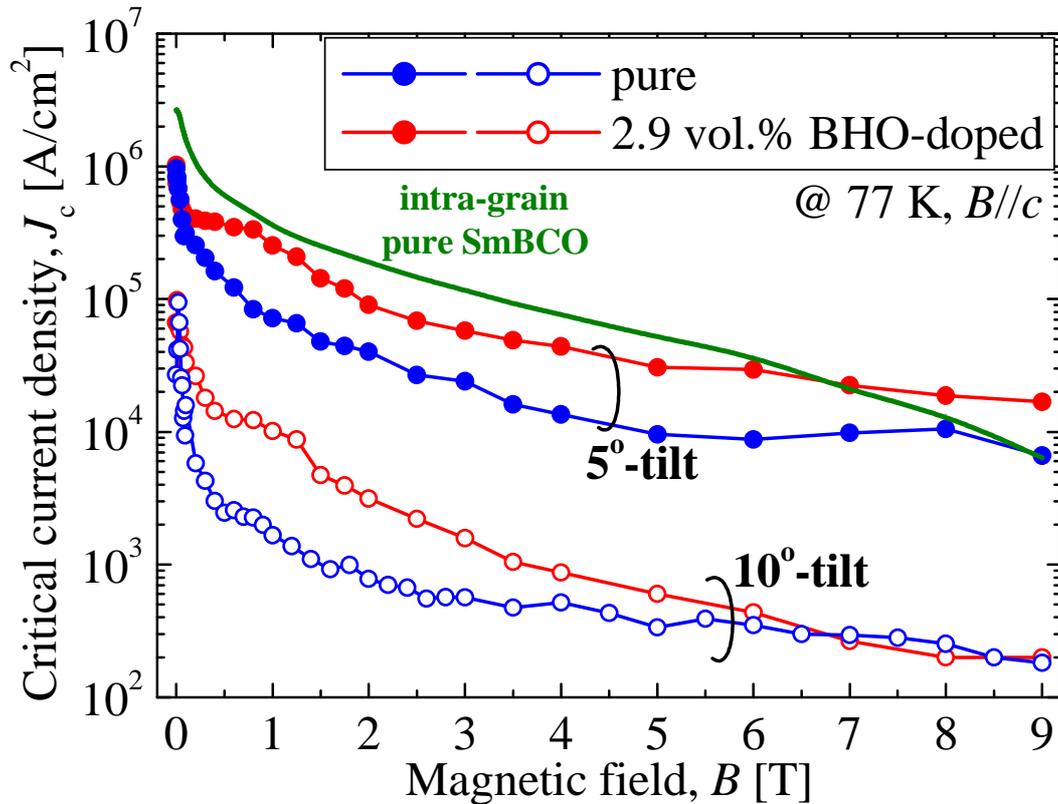


図 5.5 5°及び10°基板上無添加薄膜と2.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の77 K、B//cにおけるJ<sub>c</sub>の磁場依存性

領域には、単結晶基板上に作製した BMO 添加 REBCO 薄膜に観察されるプラトーと類似した挙動が観察された。2.9 vol.% 薄膜についても、前項で 6 T 以下の磁場下で J<sub>c</sub> が人工粒界で制限されていることが確認されているため、人工粒界の J<sub>c</sub> が BHO ナノロッドの導入により向上し、プラトーが観察されたと推察される。10°基板上においても同様の傾向が観察され、無添加薄膜と比較し 2.9 vol.% 薄膜の J<sub>c</sub> が 6 T 以下で向上し、プラトーに類似した挙動が観察された。

粒界傾角が約 20°以下の小傾角粒界には、量子化磁束が Abrikosov - Josephson vortex (AJ vortex) と呼ばれる特殊な形態で侵入することが報告されている<sup>[16]</sup>。AJ vortex は、粒内に存在し Abrikosov vortex (A vortex) と呼ばれる常伝導核を有する通常の量子化磁束と、Josephson vortex (J vortex) と呼ばれる傾角が大きい結晶粒界やジョセフソン接合に生じる常伝導核を有さない磁束の中間状態であり、常伝導核を有する。そのため、ピンニングセンターによってピン止め可能である。図 5.6 に人工粒界周辺におけるクーパー対密度分布を模式的に示す<sup>[16]</sup>。真円形に近い A vortex に対し、AJ vortex は粒界方向を長径とする楕円である。印加磁場が B の時に、AJ vortex の間隔 a は

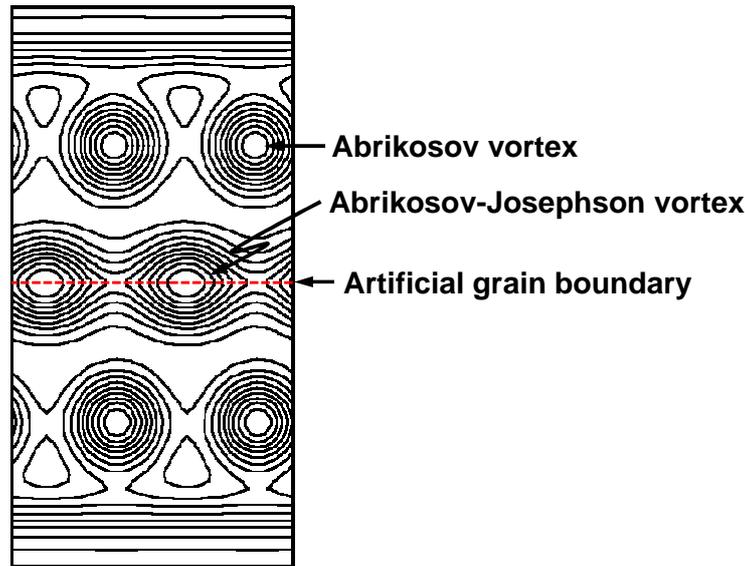


図 5.6 人工粒界周辺におけるクーパー対密度分布の模式図<sup>[16]</sup>

$$a = \sqrt{\frac{\phi_0}{B}} \quad (5.2)$$

と表される。また、AJ vortex の常伝導核のサイズは粒界傾角に依存するが、コヒーレンス長  $\xi$  と比較し大きいと報告されている。AJ vortex をピン止めするためには、粒界に人工ピンニングセンターを配置した直接的なピン止めか、ピン止めされた粒内 A vortex からの磁束間相互作用による間接的なピン止めの 2 通りが考えられる。人工ピンニングセンターを導入した REBCO 薄膜の人工粒界における通電特性の検討は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノアイランドを起点とし線状欠陥を導入した YBCO 薄膜においてのみ報告されており、人工粒界で  $J_c$  が制限される磁場領域における  $J_c$  の向上は確認されていない<sup>[15]</sup>。ナノアイランドを起点とする線状欠陥の場合、粒内におけるピンニング力はそれほど強くないと粒界に導入されにくいと、間接的にも直接的にも AJ vortex はピン止めされにくいと考えられる。一方で、BHO ナノロッドはピンニング力が非常に強く、粒界で成長している場合もあるため、AJ vortex のピン止め及び粒界  $J_c$  の向上に寄与すると考えられる。また、AJ vortex の磁束フロー抵抗である界面抵抗  $R_n A$  は、BHO ナノロッドのピンニング効果により無添加薄膜と比較し BHO 添加 SmBCO 薄膜において低くなると考えられ、前項の結果と一致する。

次に、図 5.7 に 5° 基板上 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の様々な温度下で測定した  $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性を示す。測定温度は 65.0 K、77.0 K、82.0 K 及び 86.5 K である。図 5.7 において、全ての温度下で低磁場領域にプラトーが

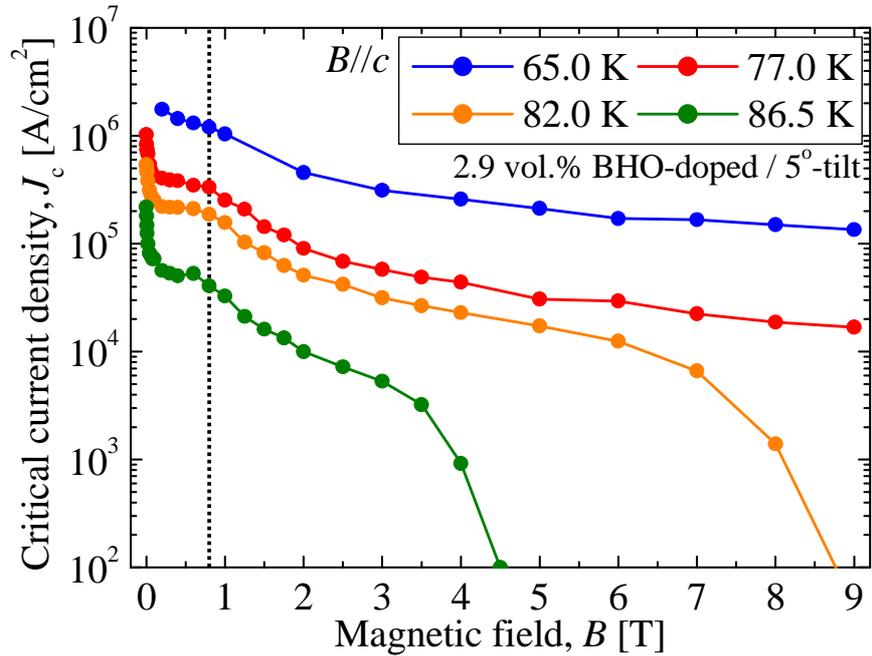


図 5.7 5°基板上2.9 vol.%BaHfO<sub>3</sub>添加SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の様々な温度下で測定した  $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性 (65.0, 77.0, 82.0, 86.5 K)

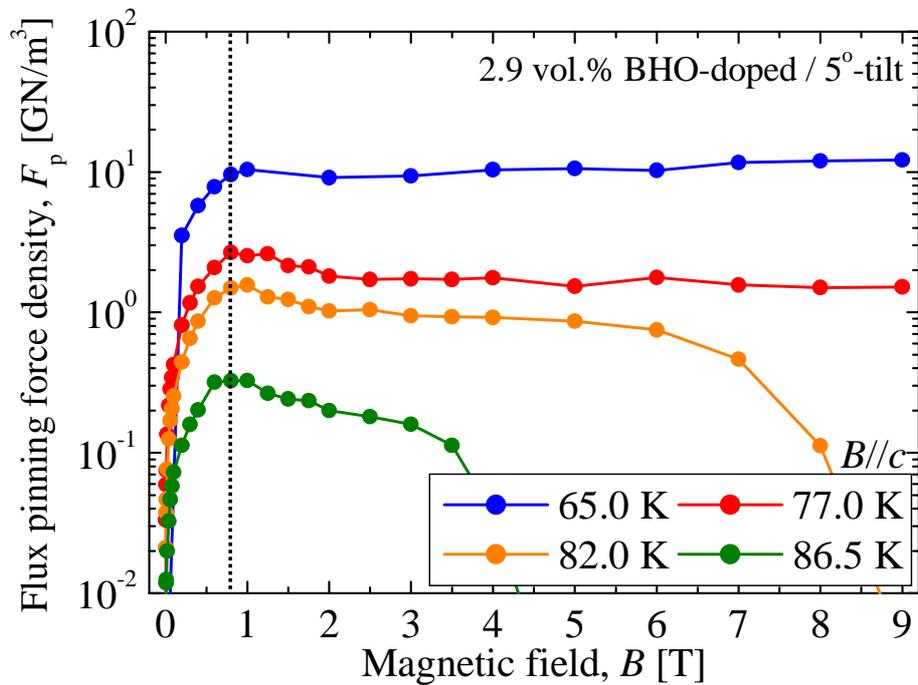


図 5.8 5°基板上2.9 vol.%BaHfO<sub>3</sub>添加SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の様々な温度下で測定した  $B//c$  における  $F_p$  の磁場依存性 (65.0, 77.0, 82.0, 86.5 K)

観察され、プラトーの終端磁場は温度に依存せず 0.8 T 程度であった。また、図 5.8 に図 5.7 から算出した  $F_p$  の磁場依存性を示す。全ての  $F_p$  曲線に 3.5.3 項で示した BHO ナノロッドのピンニング効果に起因するピークと同様のピークが観察され、ピーク位置は温度依存せず 0.8 T 程度であった。ナノロッドの要素的ピン力は温度に依存し、低温ほど強く高温ほど弱くなる。しかし、ナノロッドがピン止め可能な量子化磁束の数、つまりマッチング磁場は温度に依存しないため、マッチング磁場に相関のあるプラトー終端磁場や  $F_p$  のピーク位置は温度依存しないと考えられる。したがって、 $J_c$  の磁場依存性で観察されたプラトーは、BHO ナノロッドの磁束ピンニング効果に起因すると考えられる。

さらに、図 5.9 に 5° 基板上無添加薄膜と 2.9 及び 6.1 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K、 $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性を示す。2.9 vol.% 薄膜と同様に 6.1 vol.% 薄膜の  $J_c$  は、無添加薄膜と比較し全磁場領域で向上している。また、6.1 vol.% 薄膜においてもプラトーが存在し、図中白抜き矢印で示される終端磁場は 2.5 T 程度と 2.9 vol.% 薄膜(赤塗り潰し矢印)よりも高磁場まで伸びている。表 5.1 に示したように、2.9 及び 6.1 vol.% 薄膜の成膜基板温度は同じであるため、第 3 章 3 節 3 項の結果から、両薄膜に導入されている BHO ナノロッドの直径は同程

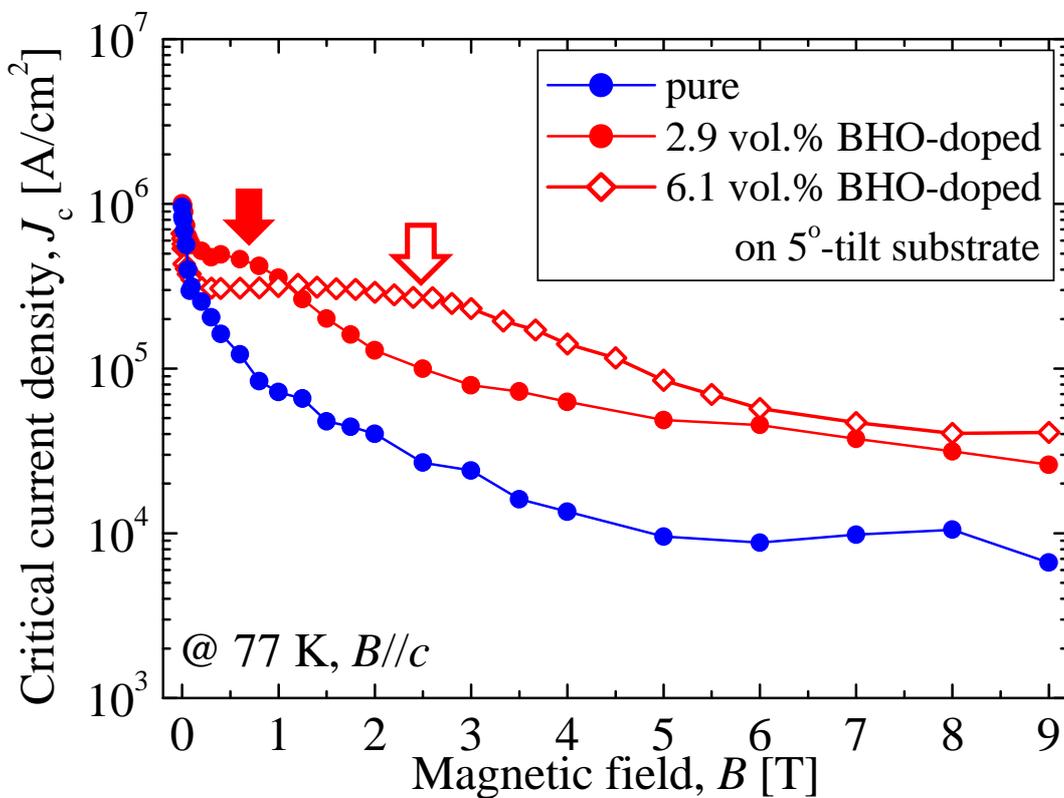


図 5.9 5°基板上無添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜と 2.9 及び 6.1 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 77 K、 $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性

度であり、BHO 添加量の増加に伴ってナノロッド数密度が増加していると考えられる。2.9 vol.% 薄膜と比較し、マッチング磁場が向上した 6.1 vol.% 薄膜のプラトーが高磁場まで伸長しているため、この結果もプラトーが BHO ナノロッドの磁束ピンニング効果に起因することを示している。

#### 5.4.4 臨界電流密度 $J_c$ の磁場印加角度依存性

図 5.10 に 5° 基板上 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の 77 K、様々な磁場下における  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示す。測定磁場はプラトー領域の 0.4 T、プラトー終端磁場よりも高磁場かつ  $J_c$  が粒界で制限されている 1.0 T 及び 5.0 T、粒内  $J_c$  が支配的と考えられる 9.0 T である。バイクリスタル基板上無添加 YBCO 薄膜における  $J_c$  の磁場印加角度依存性では、人工粒界で  $J_c$  が制限される低磁場領域において、人工粒界に形成される転位が  $c$  軸相関ピンとして働くために固有ピンによる  $B//ab$  と同程度のピークが  $B//c$  に観察され、粒内で全体の  $J_c$  が律速される高磁場下では  $B//c$  にピークが観察されないことが報告されている<sup>[7]</sup>。本研究で

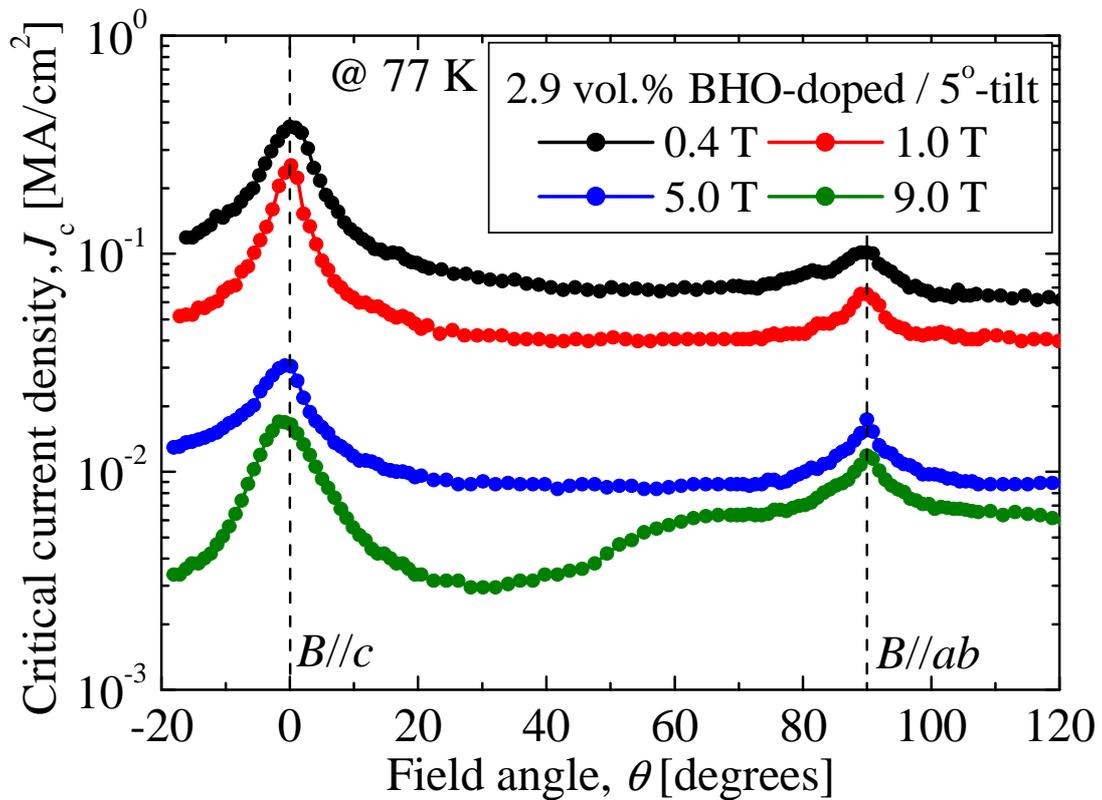


図 5.10 5°基板上 2.9 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の様々な磁場下で測定した 77 K における  $J_c$  の磁場印加角度依存性 (0.4, 1.0, 5.0, 9.0 T)

は全ての磁場下において、LAO 単結晶基板上 BHO 添加 SmBCO 薄膜と同様の  $B//ab$  のピークを上回る鋭いピークが  $B//c$  に存在していることから、BHO ナノロッドが粒界及び粒内で強いピンニング力を有していると考えられる。

## 5.5 バイクリスタル基板上 BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 微細構造観察

前節において、BHO 添加 SmBCO 薄膜の人工粒界で BHO ナノロッドにより AJ vortex がピン止めされることを超伝導特性から示した。本節では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の人工粒界近傍における TEM 観察から、BHO ナノロッドの AJ vortex ピン止め機構に関して考察する。

### 5.5.1 断面 TEM 観察

図 5.11 に 5°基板上 6.1 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜の低倍率断面 TEM 観察像を示し、図 5.12 に高倍率断面 TEM 観察像を示す。図 5.11 において、基板表面

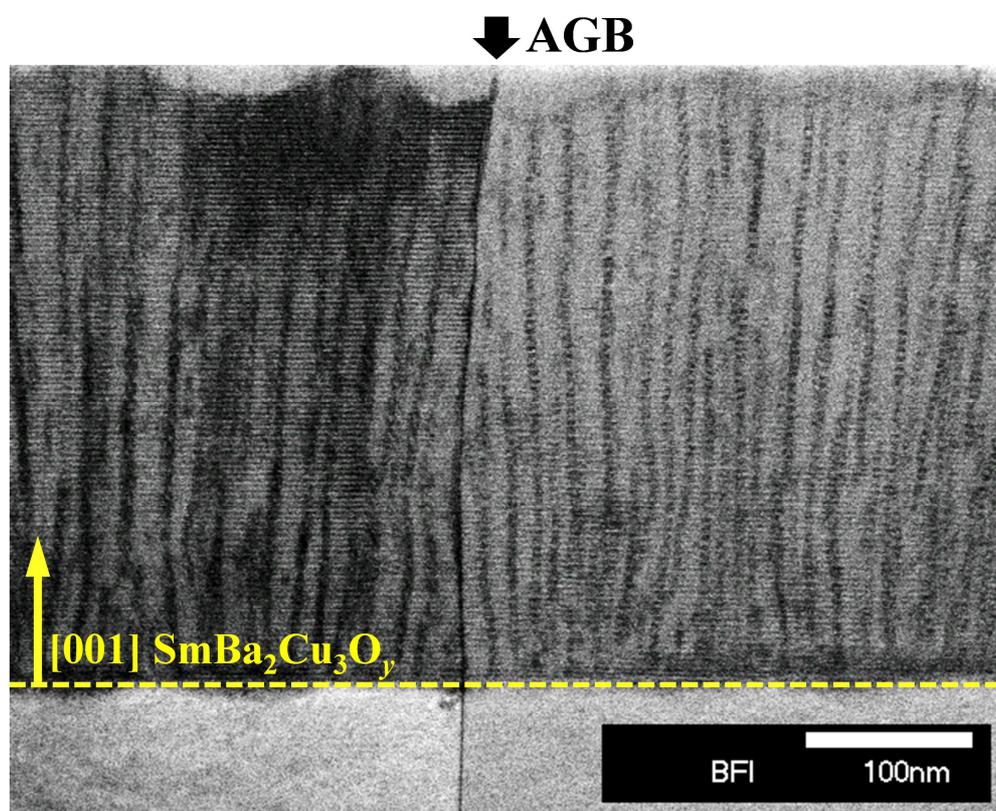


図 5.11 5°基板上 6.1 vol.%BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  
低倍率断面 TEM 観察像

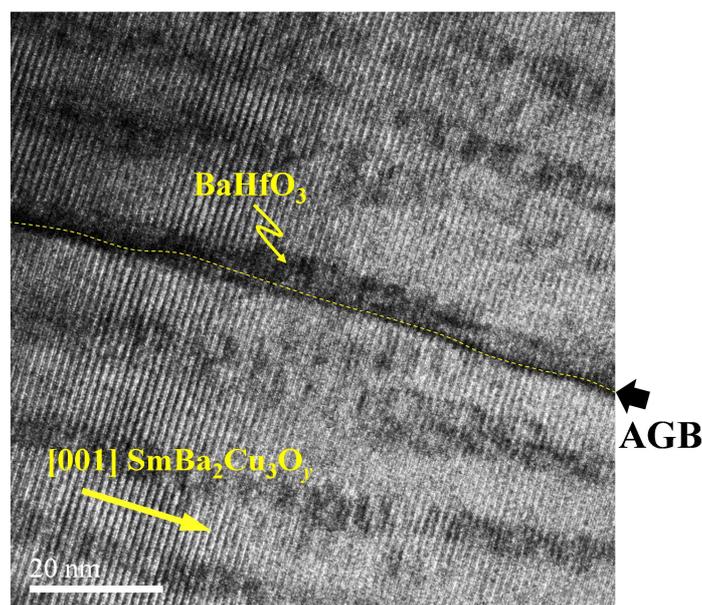


図 5.12 5°基板上 6.1 vol.% $\text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の  
高倍率断面 TEM 観察像

から薄膜表面に向かって人工粒界(AGB: artificial grain boundary)が連続的に導入されていることが確認された。粒内においては、3.3.2 項で示した LAO 単結晶基板上の BHO 添加 SmBCO 薄膜と同様に、BHO がナノロッドを形成し、SmBCO 母相の  $c$  軸方向に対し概ね平行かつ直線的、連続的に導入されている。図 5.12 に示す高倍率観察像では、人工粒界上に BHO ナノロッドが成長していることが確認されたが、BHO ナノロッド以外の析出物や偏析等は観察されなかった。したがって、人工粒界上において AJ vortex は BHO ナノロッドにより直接ピン止めされていると考えられる。

### 5.5.2 平面 TEM 観察

図 5.13 に 5°基板上 6.1 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜の平面 TEM 観察像を示し、図 5.14 に平面 TEM 観察における Hf の元素マッピングを示す。図 5.13 において、人工粒界上に BHO ナノロッドと考えられる楕円形黒色の斑点が、概ね等間隔に配置していることが確認された。図 5.14 の組成マッピングと比較すると、その形状及びサイズから、黒色の斑点位置が Hf 過多領域つまりは BHO ナノロッドであると考えられる。人工粒界における BHO ナノロッドの平均間隔は 29.1 nm であった。したがって、(5.1)式を用いて計算した人工粒界の局所的なマッチング磁場( $B_\phi^{\text{AGB}} = \phi_0/a^2$ )は 2.4 T となり、図 5.9 で示した 5°基板上 6.1 vol.%BHO 添加

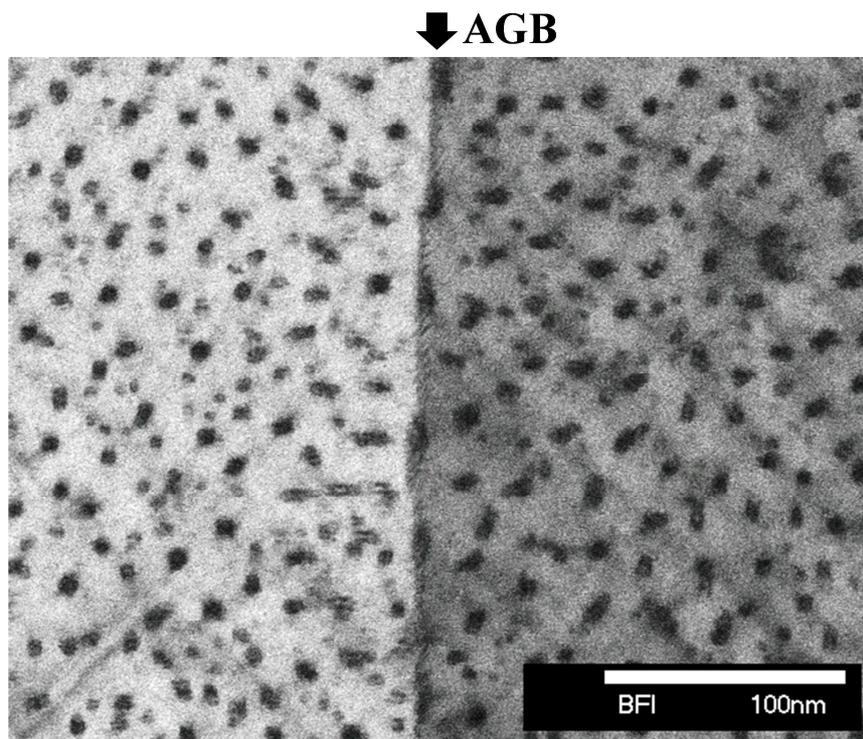


図 5.13  $5^\circ$ 基板上  $6.1 \text{ vol.}\% \text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の平面 TEM 観察像

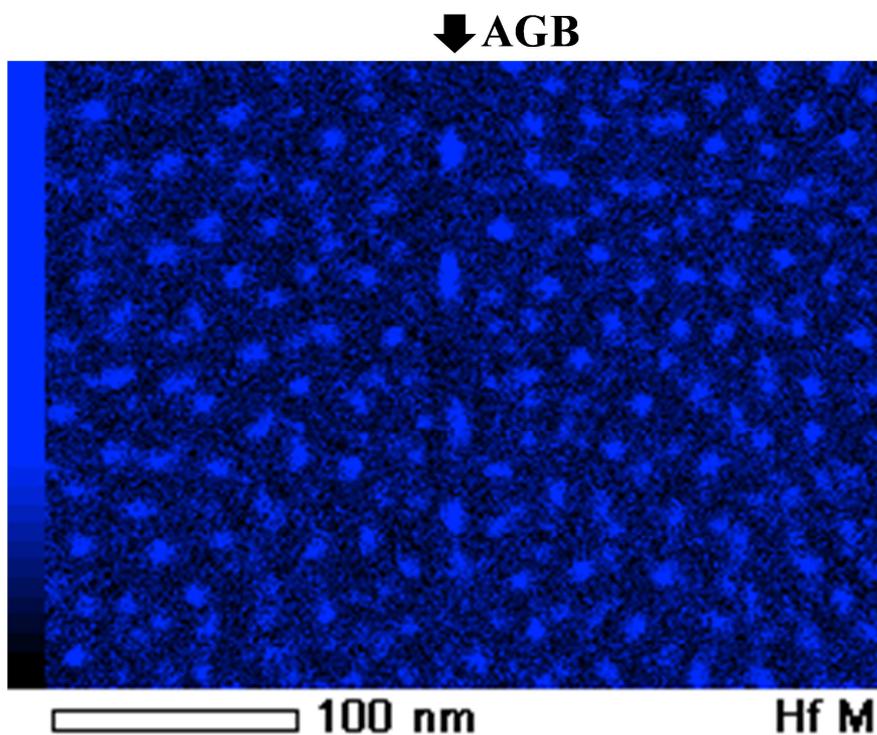


図 5.14  $5^\circ$ 基板上  $6.1 \text{ vol.}\% \text{BaHfO}_3$  添加  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の  
平面 TEM 観察における Hf の元素マッピング

SmBCO 薄膜のプラトー終端磁場に一致する。一方、ナノロッド数密度(2130/μm<sup>2</sup>)から算出した、人工粒界を除く粒内のマッチング磁場は 4.4 T であり、プラトー終端磁場から 2 T 以上も高磁場であった。したがって、 $J_c$  の磁場依存性で観察されたプラトーは、粒内における磁束ピンニングと同様に、粒界に存在する BHO ナノロッドと AJ vortex が single vortex pinning 状態であるために観察されたものであると考えられる。人工粒界上に存在する BHO ナノロッドの断面は粒界方向に伸びた楕円形であり、平均長径は 19.2 nm と非常に大きく、図 5.6 に示した AJ vortex のピンニングに有利な形状で導入されている。

図 5.13 において、人工粒界上には BHO ナノロッドの他にモアレ縞が連続的に観察されるが、Hf 以外の元素マッピングからも粒界に異相の存在は認められなかった。図 5.11 に示した断面 TEM 観察像から、人工粒界が僅かに屈曲していることが確認できるため、このモアレ縞は人工粒界を挟み結晶格子が 5° ずれた SmBCO 母相が、平面 TEM 観察試料の奥行き方向に重なって観察されたと考えられる。

図 5.15 に LAO 単結晶基板上に作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の平面 TEM 観察像を示す。図中に粒界(GB)を矢印で示す。このように単結晶基板上に作製した薄膜においても、SmBCO 母相が面内で回転して隣接する粒界が存在し、その粒界上には AJ vortex をピン止め可能な楕円形の BHO ナノロッドが成長してい

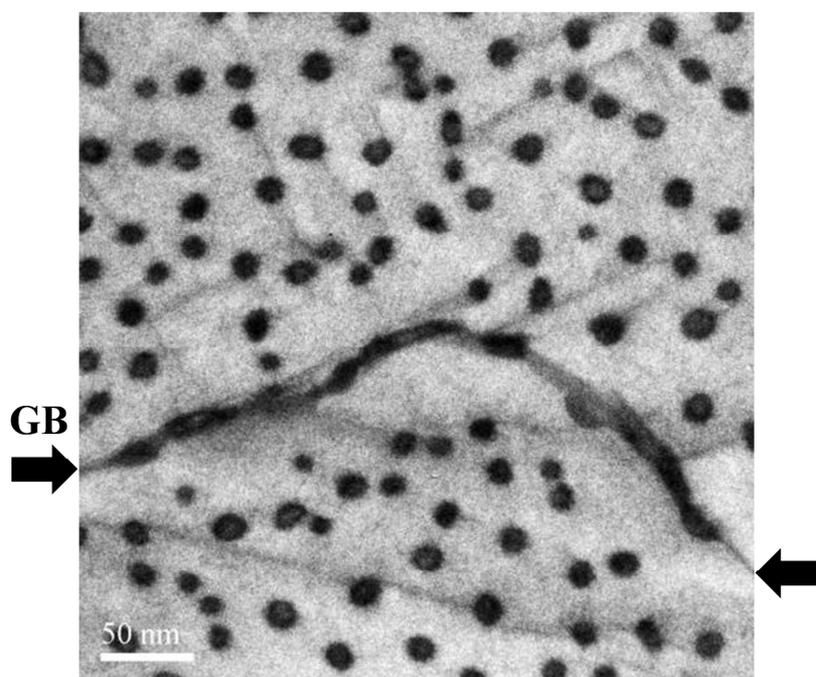


図 5.15 LaAlO<sub>3</sub> 単結晶基板上に作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の粒界を観察した平面 TEM 像

る。したがって、単結晶基板と比較して面内配向性の劣る金属基板上に作製した薄膜では、より多くの粒界が存在し磁場中  $J_c$  を低下させていることが予想されるが、BHO ナノロッドの導入による AJ vortex ピンニングによって向上することが期待される。

## 5.6 小括

本章では、BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜の粒界電流特性に与える影響を明らかにすることを目的として、粒界傾角が 5°及び 10°の[001]チルトバイクリスタル LSAT 基板上に無添加薄膜と BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、人工粒界における超伝導特性を比較検討した。

- 1)  $\phi$  スキャン測定から、BHO ナノロッドの導入により人工粒界を跨ぐ SmBCO 母相の粒界傾角に変化は観察されなかった。また、粒界傾角や BHO 添加量を問わず、無添加薄膜と比較し BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  や 77 K における  $J_c^{\text{self}}$  に向上は認められなかった。
- 2) 界面抵抗  $R_n A$  の磁場依存性から、全ての薄膜において 6 T 以下の磁場下では、 $J_c$  が人工粒界において制限されていることが確認された。また、粒界傾角を問わず、2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $R_n A$  値は無添加薄膜と比較して低下していた。この原因としては、人工粒界に存在する BHO ナノロッドにより、AJ vortex の磁束フロー抵抗が減少した可能性が考えられる。
- 3)  $J_c$  の磁場依存性の評価から、 $J_c$  が人工粒界で制限されている磁場領域において、2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が無添加薄膜と比較し向上していることが確認された。また、1 T 以下の磁場下では、LAO 単結晶基板上 BHO 添加 SmBCO 薄膜と類似したプラトーが観察された。
- 4) 5°基板上 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の、様々な温度下における  $J_c$  及び  $F_p$  の磁場依存性において、プラトーの終端磁場や  $F_p$  のピーク位置が温度に依存せず一定であることが確認された。また、5°基板上 6.1 vol.% 薄膜ではプラトーの終端磁場が 2.9 vol.% 薄膜と比較し高磁場で観察された。これらの結果は、粒内における BHO ナノロッドの磁束ピンニング現象と類似しており、プラトー及び人工粒界における  $J_c$  の向上が、BHO ナノロッドによる AJ vortex のピン止めに起因することを示唆している。

- 5) 6.1 vol.%BHO 添加 SmBCO 薄膜の断面 TEM 観察から、人工粒界に沿って BHO ナノロッドが成長していることが確認された。また、平面 TEM 観察では、人工粒界上に平均長径が 19.2 nm の楕円形の BHO ナノロッドが存在していることを確認した。ナノロッド数密度から算出した粒内のマッチング磁場は 4.4 T であったが、人工粒界上ナノロッドの平均間隔から算出したマッチング磁場は 2.4 T であり、粒界上のマッチング磁場が  $J_c$ - $B$  曲線のプラトー終端磁場(2.5 T)と一致した。

以上の結果から、人工粒界上に成長した BHO ナノロッドによる AJ vortex のピンニング効果により、磁場中粒界電流特性が向上することが明らかとなった。BHO ナノロッドの導入による SmBCO 薄膜の自己磁場下における  $J_c$  の向上は、本研究の範囲では明確に確認されなかった。しかし、弱超伝導領域かつ連続する結晶粒界は、低磁場における磁束フローのチャンネルとして働くため、自己磁場においても BHO ナノロッドが粒界磁束フローを抑止し、 $J_c$  が向上する可能性が高いと考えられる。

## 参考文献

- [1] A. Gurevich and E. A. Pashitskii: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6213.
- [2] 久保勇人, 一野祐亮, 吉田隆, 吉積正晃, 和泉輝郎, 加藤丈晴: *低温工学* **48** (2013) 304.
- [3] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 032002.
- [4] T. Yohimoto, G. Goto, M. Mukaida, R. Teranishi, N. Mori, K. Yamada, S. Funaki, Y. Yoshida, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii and R. Kita: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 3420.
- [5] D. H. Tran, W. B. K. Putri, C. H. Wie, B. Kang, N. H. Lee, W. N. Kang, J. Y. Lee and W. K. Seong: *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 07D714.
- [6] H. Hilgenkamp and J. Mannhart: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 13.
- [7] A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis and J. E. Evetts: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3855.
- [8] N. F. Heinig, R. D. Redwing, J. E. Nordman and D. C. Larbalestier: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1409.
- [9] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- [10] D. T. Verebelyi, D. K. Christen, R. Feenstra, C. Cantoni, A. Goyal, D. F. Lee and M. Paranthaman: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1755.
- [11] S. Amelinckx and W. Dekeyser: *Solid State Physics* **8** (1959) 325.
- [12] W. Carrington, K. F. Hale and D. McLean: *Proc. Roy. Soc. A* **259** (1960) 203.
- [13] 加藤 雅治: 「入門 転移論」(裳華房, 1999) p.166.
- [14] D. T. Verebelyi, C. Prouteau, R. Feenstra and D. K. Christen: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 2655.
- [15] T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose and S. Horii: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 172505.
- [16] A. Gurevich, M. S. Rzchowski, G. Daniels, S. Patnaik, B. M. Hinaus, F. Carillo, F. Tafuri and D. C. Larbalestier: *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 097001.

## 第六章

# ナノロッド数密度の異なる BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 磁束状態及び磁束ピンニング機構

### 6.1 緒言

重イオン照射欠陥や BMO ナノロッド等の、 $c$  軸相関性が強い柱状欠陥を導入した REBCO や Bi 系超伝導体において、Bose glass(BG)相と呼ばれる特殊な磁束状態が存在することが知られている<sup>[1, 2]</sup>。図 6.1 に  $c$  軸相関ピンを導入した REBCO 超伝導体の  $B//c$  における温度-磁場平面上の磁束状態図の模式図を示す<sup>[3-5]</sup>。BG 相は不可逆温度よりも低温かつマッチング磁場  $B_\phi$  よりも低磁場に存在し、REBCO に侵入した磁束線が 1 対 1 の関係で柱状欠陥にピン止めされている状態である。 $B_\phi$  よりも高磁場は、磁束線が柱状欠陥のコレクティブピンニングによりピン止めされるため、collective correlated pinned glass 相などと呼ばれている。BG 相よりも低磁場には、柱状欠陥だけでなく点欠陥や結晶粒界等の自然ピンにもランダムにピン止めされている Vortex glass(VG)相が存在する。Bi 系超伝導体では、図 6.1 に赤色破線で示す VG-BG 相転移磁場が実験及びコンピュータシミュレーションの結果から  $B_\phi/3$  程度であり、不可逆磁場  $B_{irr}$  曲線の立ち上がり始端磁場  $K^{start}$  付近が相転移磁場であると報告されている<sup>[6-8]</sup>。BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜では、これまでの報告において不可逆磁場曲線の立ち上がり始端磁場が  $B_\phi/3$  程度であることから<sup>[9, 10]</sup>、Bi 系超伝導体と同様に  $B_\phi/3$  程度が VG-BG 相転移磁場であると考えられている。しかし、その原因に関する物理的な説明や、VG-BG 相転移の直接的な観測はされていない。

3.5.1 項において、BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線の  $K^{start}$  が  $B_\phi/3$  に依存せず 0.3 T 程度であることが確認され、これまでの報告と異なる傾向を示した。本研究において、SmBCO 薄膜に導入されている BHO ナノロッドは、“十分に太い・直線的・面内分布がランダム”という柱状欠陥としては理想的な幾何学的特徴を有している。したがって、本研究で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜が、特殊な磁束状態をとっているとは考え難い。これらのことから、そもそも

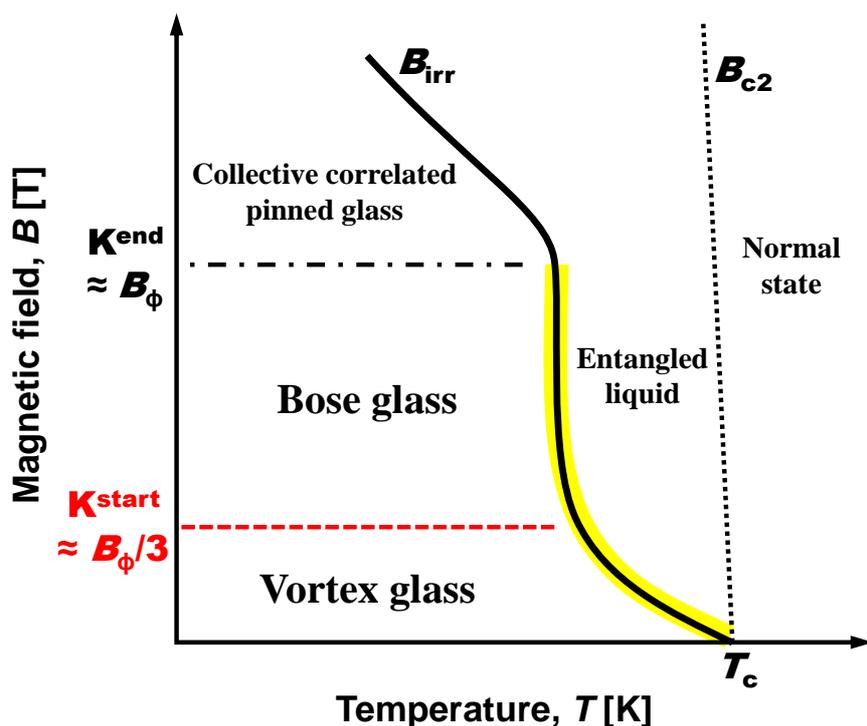


図 6.1  $c$  軸相関ピンを導入した REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超伝導体の  $B//c$  における  
温度-磁場平面上の模式的な磁束状態図<sup>[3-5]</sup>

REBCO 薄膜における VG-BG 相転移磁場は  $B_{\phi}/3$  と無関係であり、そのメカニズム自体が Bi 系超伝導体と異なっている可能性があるとして推察される。磁束状態は磁束ピン止めにも強く影響するため、ピンニングセンターの最適設計や磁場中超伝導特性の制御・向上という観点から、その理解は非常に重要である。特に BMO 添加 REBCO 薄膜において VG-BG 相転移点は、BMO ナノロッドの磁束ピンニングが効果的に働く境界であり、相転移点を決定する因子の特定及び相転移機構の解明により、さらに効率的な磁束ピンニングを実現する薄膜設計が可能になると期待される。

そこで本章では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態及び磁束ピンニング機構、VG-BG 相転移機構の解明を目的として、BHO ナノロッド数密度の異なる 2 つの SmBCO 薄膜の、 $B_{\phi}$  以下の不可逆磁場近傍(図 6.1 黄色部分)における磁束状態の同定及び比較を行った。磁束状態及びその相転移は直接的な観測が困難であるため、磁束のピン止め状況等から推察する必要がある。そこで、本章では整合性の高い磁束状態の同定を行うために、磁束フロー抵抗率  $\rho^{FF}$  の磁場印加角度依存性( $\rho^{FF}-\theta$ )と、相転移理論及びパーコレーション遷移モデルの 3 つの評価から磁束のピン止め状況を検討した。

磁束フロー抵抗率とは、磁束フロー(ローレンツ力による磁束の運動)によって

生じる電界のみから計算される抵抗率であり、実験的にはゼロ抵抗温度近傍における低電界領域の抵抗率として求められる。磁束液体状態における量子化磁束は、僅かなローレンツ力に対しても磁束フローを起こし有限の抵抗が発生するが、磁場印加方向に対するキャリアの有効質量差やピンニングセンターの有無、ピンポテンシャルの大きさ等を反映し抵抗率が変化する。そのため、 $\rho^{\text{FF}}-\theta$  測定によって直接観察する領域は磁束液体状態であるが、 $T_c$  以下のより低温におけるグラス相の磁束状態を同定する手法としても用いられている<sup>[5, 11, 12]</sup>。また、1.4 節で示した相転移理論及びパーコレーション遷移モデルでは、磁束グラス-液体状態の相転移及び試料の局所  $J_c$  分布を記述するパラメータが導出可能である。これらのパラメータは、ピンニングセンターによる磁束ピン止め状態を強く反映するため、磁場やピンニングセンターに依存した磁束ピン止め状態の変化を観察することが出来き、磁束状態及び磁束ピンニング機構の同定に用いられている<sup>[13-15]</sup>。

上記 3 つの手法のうち、 $\rho^{\text{FF}}-\theta$  測定及び相転移理論では不可逆温度近傍の議論のみが可能である。そのため、本章ではパーコレーション遷移モデルも図 6.1 に黄色で示した不可逆磁場曲線近傍において評価した。ただし、これらの手法から磁束線の 3 次元的な形状を判断することは困難である。さらに、Bi 系超伝導体における VG 相では、磁束線が複数のキックを有し曲がりくねった形状をしていると考えられている。しかし、1.4.5 項で示したように REBCO( $\gamma \approx 7$ )の異方性パラメータは Bi 系超伝導体( $\gamma \approx 150$ )と比較し 2 桁も小さく、パンケーキ磁束間のカップリングが強いため、同様の曲がりくねった形状であるかどうかは不明である。そこで、本章では VG 相及び BG 相を以下のように定義し、議論した。

- VG 相: BHO ナノロッドが  $c$  軸相関ピンとして機能していない磁束状態
- BG 相: 磁束線が BHO ナノロッドに平行、かつ 1 対 1 でピン止めされている状態

## 6.2 BaHfO<sub>3</sub> 添加量の異なる SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

表 6.1 に BHO 添加量の異なる SmBCO 薄膜の成膜条件を示す。2 つの薄膜は、第 3 章で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜と同じ成膜条件で、KrF エキシマレーザー(248 nm)を用いた PLD 法により LaAlO<sub>3</sub>(100) (LAO)単結晶基板上に作製した。つまり、両薄膜において第 3 章と同様に、BHO ナノロッドが直線的かつ連続的に導入されると考えられる。各薄膜のマッチング磁場が 1.5 T 及び 4.5 T 程度となるように、BHO 添加量はそれぞれ 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% とした。

表 6.1 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の成膜条件

パラメータ	条件	
成膜方法	PLD 法	
レーザー波長	248 nm (KrF)	
レーザー周波数	10 Hz	
エネルギー密度	1.7 J/cm <sup>2</sup>	
酸素分圧	400 mTorr	
基板	LaAlO <sub>3</sub> (100)	
ターゲット	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> BaHfO <sub>3</sub>	
成膜基板温度	920°C	
ターゲット-基板間距離	70 mm	
BaHfO <sub>3</sub> 添加量	4.2 vol.%	12.3 vol.%
マッチング磁場	≈ 1.5 T	≈ 4.5 T
膜厚	300 nm	

### 6.3 ナノロッド数密度の異なる BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の 磁束状態及び磁束ピンニング機構

本節では、BHO ナノロッドが太く直線的かつ SmBCO の *c* 軸方向に対し平行に成長したナノロッド数密度が異なる 2 つの BHO 添加 SmBCO 薄膜を用いて、ナノロッド数密度に依存した磁束状態及び磁束ピンニング機構、そして VG-BG 相転移に関して検討する。

#### 6.3.1 不可逆磁場曲線

4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の *B*//*c* における不可逆磁場曲線には、3.5.1 項に示した様々な BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線と同様に、BG 相に対応する縦軸(磁場)に平行な急峻な立ち上がりが観察された。表 6.2 に各薄膜の *T<sub>c</sub>* と、3.5.1 項と同様の方法で求めた不可逆磁場曲線の立ち上がり始端磁場 *K<sup>start</sup>* 及び終端磁場 *K<sup>end</sup>* を示す。4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の *K<sup>end</sup>* はそれぞれの *B<sub>φ</sub>* (1.5 T 及び 4.5 T) と同程度の 1.59 T 及び 4.88 T であった。

図 6.2 に横軸を *T<sub>c</sub>*、縦軸を *B<sub>φ</sub>* で規格化した 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の *B*//*c*

表 6.2 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $T_c$ 、 $K^{\text{start}}$  及び  $K^{\text{end}}$

film	$T_c$ [K]	$K^{\text{start}}$ [T]	$K^{\text{end}}$ [T]
4.2 vol.%	92.1	0.23	1.59
12.3 vol.%	87.3	0.30	4.88

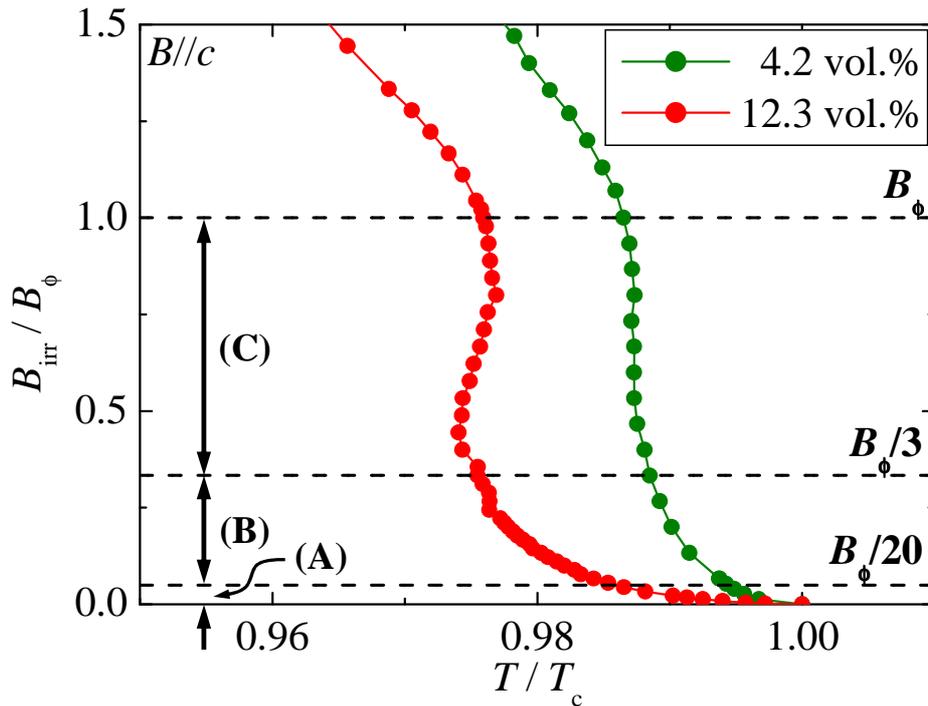


図 6.2 横軸を  $T_c$ 、縦軸を  $B_\phi$  で規格化した 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  $B//c$  における不可逆磁場曲線

における不可逆磁場曲線を示す。破線で  $B_\phi$ 、 $B_\phi/3$  及び  $B_\phi/20$  を示す。両曲線は規格化温度及び磁場に対して同様の挙動をしていた。特に低磁場挙動は特徴的であり、不可逆曲線の傾きの絶対値がゼロ磁場から磁場の増加に伴い緩やかに増加し立ち上がっていた。これまで報告されている BMO 添加 REBCO 薄膜の低磁場領域では、このような緩やかな傾きの変化なく、傾きの絶対値が急激に変化する点が観察されている<sup>[9, 10]</sup>。このような低磁場挙動であるため、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の立ち上がり始端磁場の決定は困難であるが、3.5.1 項と同様の方法で算出すると、それぞれの  $K^{\text{start}}$  は 0.23 T 及び 0.30 T であり、 $B_\phi/3$  (0.5 T 及び 1.5 T) とは大きく異なっていた。4.2 vol.% 薄膜と 12.3 vol.% 薄膜では、不可逆磁場曲線が立ち上がる規格化温度が異なっており、4.2 vol.% 薄膜では 0.988、12.3 vol.% 薄膜では 0.974 であった。両薄膜の成膜基板温度は、第 3 章の BHO 添加

表 6.3 領域(A)(B)(C)の磁場領域及び各領域に対する  
測定磁場と予想される磁束状態

領域	磁場領域	測定磁場	磁束状態
(A)	$0 \leq B \leq B_{\phi}/20$	0.050 T, 0.075 T	VG 相
(B)	$B_{\phi}/20 \leq B \leq B_{\phi}/3$	$1/9 B_{\phi}$ , $2/9 B_{\phi}$	-
(C)	$B_{\phi}/3 \leq B \leq B_{\phi}$	$5/9 B_{\phi}$ , $7/9 B_{\phi}$	BG 相

SmBCO 薄膜と同じであり、3.3.3 項の結果から、ナノロッドの直径は共に 12 nm 程度であると考えられる。また、ナノロッドの形状も共に直線的・連続的かつ *c* 軸方向に概ね平行であり、ナノロッド数密度のみが異なっていると考えられる。したがって、立ち上がり規格化温度の差異は、ナノロッド数密度に依存していると考えられる。

図 6.2 に示した不可逆磁場曲線の形状から各磁場領域における磁束状態を推察すると、 $0 \leq B \leq B_{\phi}/20$  の領域(A)では、両曲線の傾きの絶対値が非常に小さく BHO ナノロッドのピンニング効果が働いていないと考えられるため、磁束状態は共に VG 相であると予想される。また、 $B_{\phi}/3 \leq B \leq B_{\phi}$  の領域(C)は、急峻な立ち上がりに対応しており、両薄膜の磁束状態が BG 相であると考えられる。 $B_{\phi}/20 \leq B \leq B_{\phi}/3$  の領域(B)では、両曲線の傾きの絶対値が磁場の増加に伴い緩やかに増加しており、これまでに報告の無い挙動であることから、VG 相や BG 相とは異なる新たな磁束状態または両者の中間的な磁束状態であると予想される。表 6.3 に各領域の磁場領域、測定磁場及び予想される磁束状態を示す。

次項以降に磁束フロー抵抗率や相転移理論、パーコレーション遷移モデルを用いて、両薄膜の磁束状態の同定及び比較を行う。

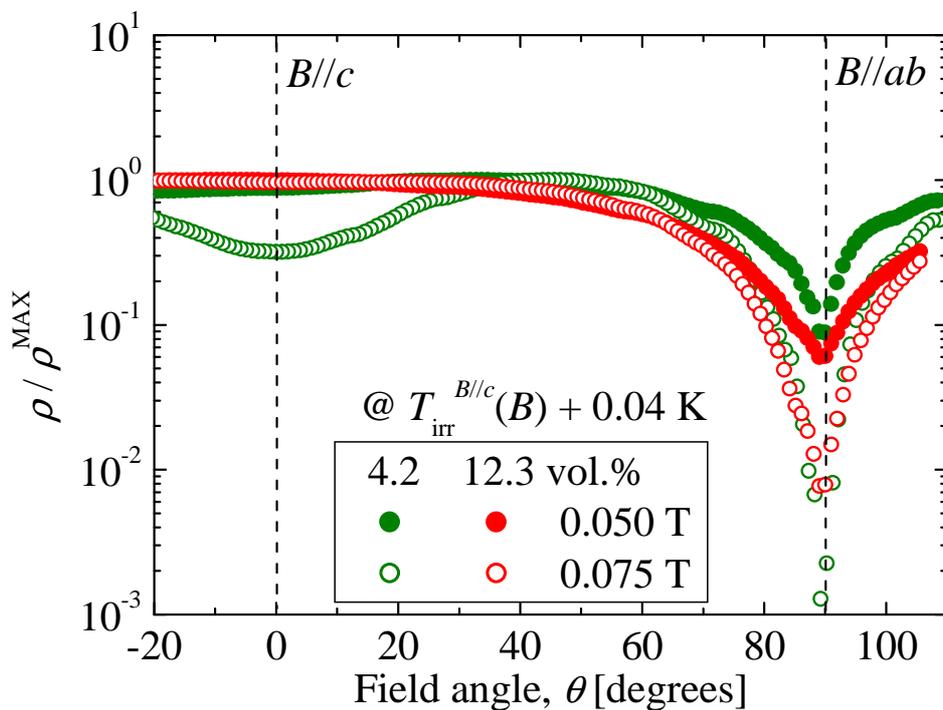
### 6.3.2 磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性による検討

本項では、磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性( $\rho^{\text{FF}}-\theta$ )を用いて、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態の同定及び比較を行う。本研究では、 $B//c$  における不可逆温度  $T_{\text{irr}}^{B//c}(B)$  よりも 0.04 K 高い  $T_{\text{irr}}^{B//c}(B)+0.04 \text{ K}$  において、電流密度 50 A/cm<sup>2</sup> で磁束フロー抵抗率を測定した。

図 6.3 に 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の様々な磁場下における磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性を示す。縦軸は各  $\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線の最大値  $\rho^{\text{MAX}}$  で規格化している。全ての  $\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線において、 $B//ab$  にキャリアの有効質量差及び固有ピンニングに起因するディップ(くぼみ)が観察された。

図 6.3(c)に両薄膜の磁束状態が BG 相であると考えられる領域(C)における

(a) 領域(A):  $0 \leq B \leq B_\phi/20$



(b) 領域(B):  $B_\phi/20 \leq B \leq B_\phi/3$

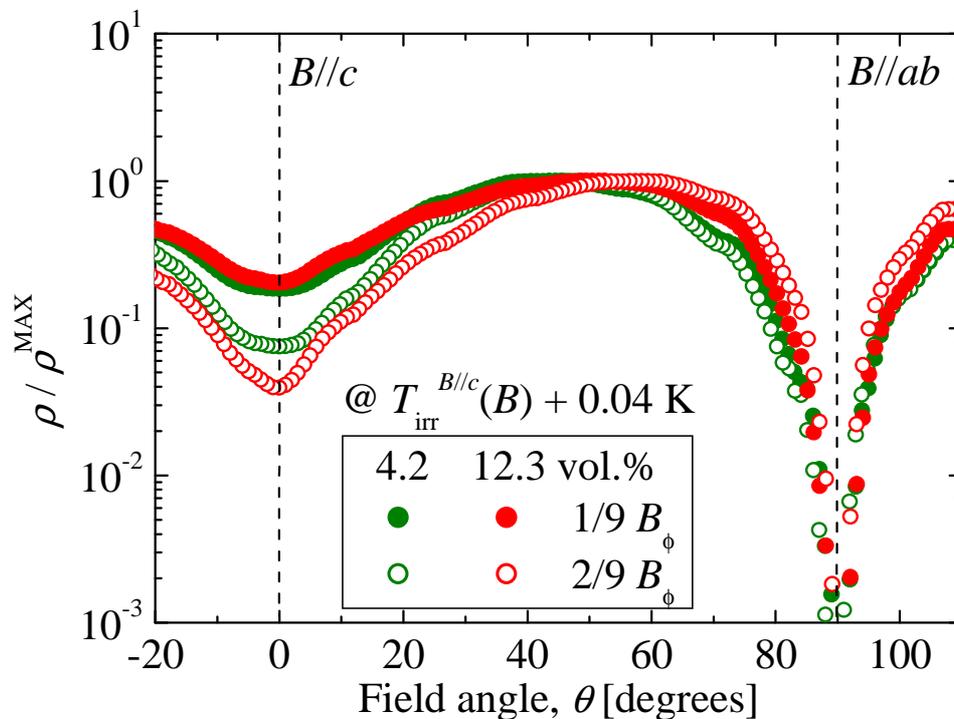


図 6.3 4.2 vol.%及び 12.3 vol.%BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の様々な磁場下における磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性

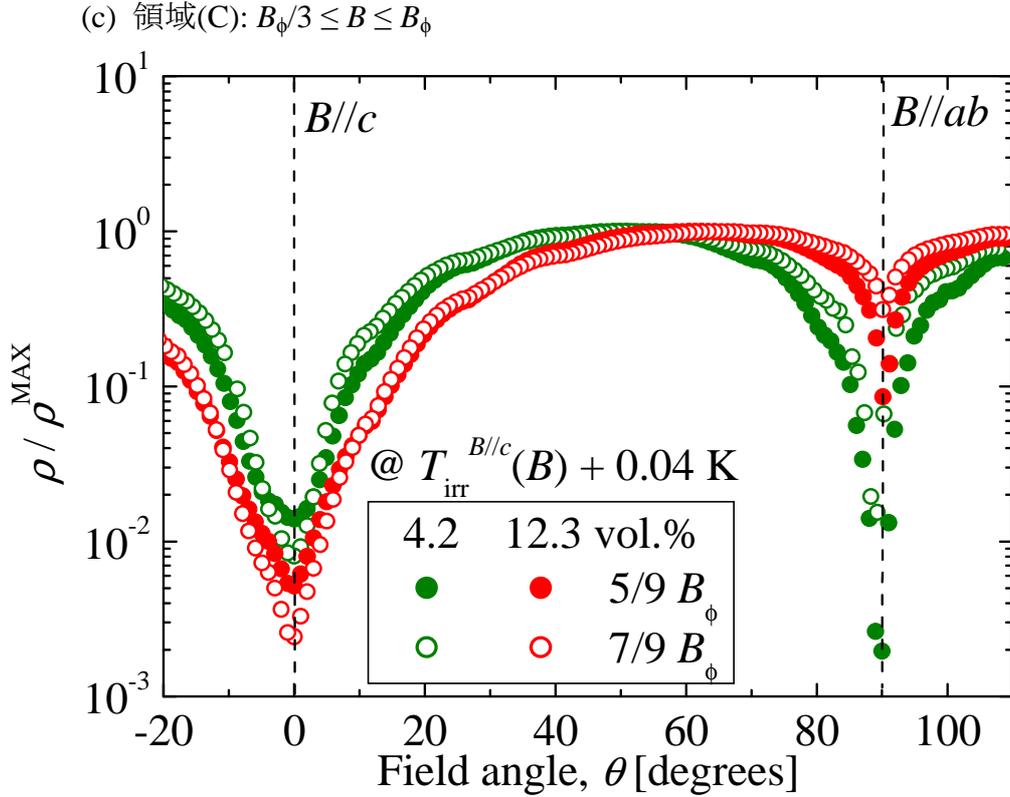


図 6.3 4.2 vol.%及び 12.3 vol.%BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の様々な磁場下における磁束フロー抵抗率の磁場印加角度依存性

$\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線を示す。どちらの薄膜においても、 $B//c$  に深く鋭いディップが観察された。BG 相では、 $B//c$  において磁束がナノロッドにピン止めされている。そのため、磁場印加角度が  $B//c$  から傾きナノロッドにピン止めされていない場合と比較し、 $B//c$  では磁束フローが生じにくく、フロー抵抗率が低下するためディップが形成される。また、両薄膜のディップの形状は同様であり、磁場に依存していなかった。ディップの形状は、導入されているナノロッドの磁束ピンニング特性に依存すると考えられる。柱状ピンニングセンター1本の単位長さあたりの磁束ピンニングエネルギー $u_0$ は、London 方程式と Ginzburg-Landau 方程式から、

$$u_0 \approx \frac{1}{2} \varepsilon_0 \ln \left( 1 + \left( \frac{d}{2\sqrt{2}\xi_{ab}} \right)^2 \right) \quad (6.1)$$

と表される<sup>[2]</sup>。ここで、 $\varepsilon_0$ は磁束線単位長さあたりのエネルギー、 $d$ はナノロッドの直径、 $\xi_{ab}$ は $ab$ 面内のコヒーレンス長である。つまり、柱状ピンニングセンターの磁束ピンニングエネルギーはナノロッドの直径に強く依存する。4.2 vol.%及び 12.3 vol.%薄膜に導入されている BHO ナノロッドは、第 3 章の BHO 添加

SmBCO 薄膜と同じ成膜条件で作製しているため、直径は共に 12 nm 程度であり (3.3.3 項参照)、ピンニングエネルギーに差はないと考えられる。さらに、両薄膜においてナノロッドは直線的かつ  $c$  軸に平行に成長していると考えられ、形状に依存した差異もない。そのため、同様のディップ形状を示したと考えられる。類似した傾向は 3.5.4 項で示した  $J_c$  の磁場印加角度依存性においても観察されており、BMO 添加量に依らず  $B//c$  における  $J_c$  のピーク形状は同様であった。

両薄膜の磁束状態が VG 相であると考えられる領域(A)の  $\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線(図 6.3(a))において、4.2 vol.% 薄膜の 0.050 T と 12.3 vol.% 薄膜の 0.050 T 及び 0.075 T の  $B//c$  近傍は共に平坦であり、薄膜及び磁場に依存せず同様の形状を示した。VG 相では、磁場印加角度に依らず磁束が BHO ナノロッドだけでなく自然ピン等の様々なピンニングセンターによりランダムにピン止めされている。そのため、特定の磁場印加角度に対して相関性を持たず、 $\rho^{\text{FF}}-\theta$  が平坦な形状になったと考えられる。4.2 vol.% 薄膜の 0.075 T では、 $B//c$  に領域(C)の BG 相におけるディップと比較して鈍く浅いディップが観察された。これは、4.2 vol.% 薄膜の 0.075 T はちょうど  $B_\phi/20$  に対応し、領域(A)と(B)の境界であるため、領域(A)の VG 相ではなく次に議論する領域(B)に分類されると考えられる。

次に、両薄膜の不可逆磁場曲線の傾きの絶対値が緩やかに増加した、領域(B)における  $\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線を図 6.3(b)に示す。両薄膜の  $B//c$  近傍においてディップが観察され、BHO ナノロッドの磁束ピンニングが働いていると考えられる。しかしながら、領域(C)の BG 相と比較し、各薄膜のディップは浅く鈍いため、完全な BG 相ではないと考えられる。さらに、それぞれの薄膜で磁場の増加に伴いディップが深くなり、 $c$  軸相関性が強い BG 相のディップ形状に近づく傾向が観察された。したがって、この磁場領域における磁束状態は、両薄膜共に VG 相から BG 相への「過渡状態」と考えられる。この場合の「過渡状態」とは、全磁束数に対し BHO ナノロッドにピン止めされる磁束数の割合、または、1 本の磁束の長さに対し BHO ナノロッドにピン止めされている磁束部分の長さの割合が、磁場の増加に伴い高くなる状態であると考えられる。領域(A)において、 $B//c$  にディップが観察された 4.2 vol.% 薄膜の 0.075 T もまた、この過渡状態に分類することができる。したがって、VG 相から過渡状態への移行磁場が、4.2 vol.% 薄膜では 0.075 T 以下であり、12.3 vol.% 薄膜では 0.075 T 以上と、これらの薄膜によって異なっていると考えられる。

1.4.5 項(III)に示したパンケーキ磁束モデルを用いて両薄膜の 0.075 T を考察する。両薄膜に導入されているナノロッドの直径が同程度であるため磁束ピンニングエネルギーは同程度である。SmBCO 母相材料及びナノロッドの形状が同様であることから、磁束線弾性エネルギー  $E_l$  も同程度である。さらに、0.075 T の一定磁場下であるため、CuO<sub>2</sub> 面内の磁束間隔  $r_{ab}$  つまりは面内磁束間相互反発エ

エネルギー  $E_{\text{inplane}}$  も同じであり、両薄膜間で異なるパラメータは BHO ナノロッドの数密度のみである。つまり、VG 相から過渡状態への移行磁場は、ナノロッドの数密度に依存していると考えられる。

### 6.3.3 相転移理論による検討

本項では、1.4.5 項(II)で説明した相転移理論を用いて、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態の同定及び比較を行う。本研究では、相転移理論における臨界指数を、実測した  $E$ - $J$  曲線の  $10^{-5} < E < 10^{-3}$  V/cm の電界領域に対する、フィッティングから算出した。

BG 相を想定したシミュレーション結果から、静的臨界指数  $\nu$  は 1.0 程度、動的臨界指数  $z$  は 4.0 ~ 6.0 程度と報告されている<sup>[16]</sup>。しかし、実験的に求めた  $\nu$  及び  $z$  は報告ごとに値にばらつきが多く、それぞれの平均値は  $\nu \approx 1.5$ 、 $z \approx 5.0$  程度であるものの、 $z$  の場合 2.5 ~ 10 と大きくばらついている<sup>[13-15, 17-24]</sup>。この臨界指数のばらつきは、各報告における磁束ガラス-液体相転移温度  $T_g$  の決定方法に依存していると考えられる。したがって、臨界指数の絶対値を他の文献値と比較することは困難であるため、本研究内では、報告されている臨界指数の磁場依存性との比較や、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜における臨界指数の大小関係に関して定性的に議論する。

図 6.4 に 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の相転移理論における  $\nu$  の磁場依存性を示す。横軸は各薄膜の  $B_\phi$  で規格化している。また、図中に破線で  $B_\phi/20$ 、 $B_\phi/3$  及び  $B_\phi$  を示す。 $\nu$  は磁束ピンニングの影響をあまり受けず、磁束状態を反映した磁場依存性の変化などは報告されていない。図 6.4 においても、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の  $\nu$  は、共に磁場に依存せず全磁場領域で同程度であった。また、その絶対値もこれまで報告されている値(0.4 ~ 2.8)と同程度であった。

図 6.5 に 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の動臨界指数  $z$  の磁場依存性を示す。図 6.4 と同様に横軸は各薄膜の  $B_\phi$  で規格化している。重イオン照射欠陥や BMO ナノロッドが導入された REBCO 薄膜の  $z$  の磁場依存性において、VG-BG 相転移磁場であろうとされている  $B_\phi/3$  付近に  $z$  のピークが表れることが報告されている<sup>[13, 14]</sup>。しかしながら、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜のどちらにおいても、 $B_\phi/3$  より高磁場の領域(C)においてピークを持ち、 $B_\phi/3$  付近にピークは存在しない。図 6.3 に示した不可逆磁場曲線及び図 6.2(c)に示した  $\rho^{\text{FF}}-\theta$  曲線から、領域(C)では両薄膜共に完全な BG 相であるため、領域(C)に存在する  $z$  のピークは VG-BG 相転移磁場に対応したものではないと考えられる。

(1.23)式に示したように、 $\nu$  や  $z$  は緩和時間  $\tau_g (\propto |T-T_g|^{-\nu z})$  に対応するパラメータである。 $\nu$  が試料や磁場にあまり依存しないことから、 $\tau_g$  は  $z$  の増加に伴い短く

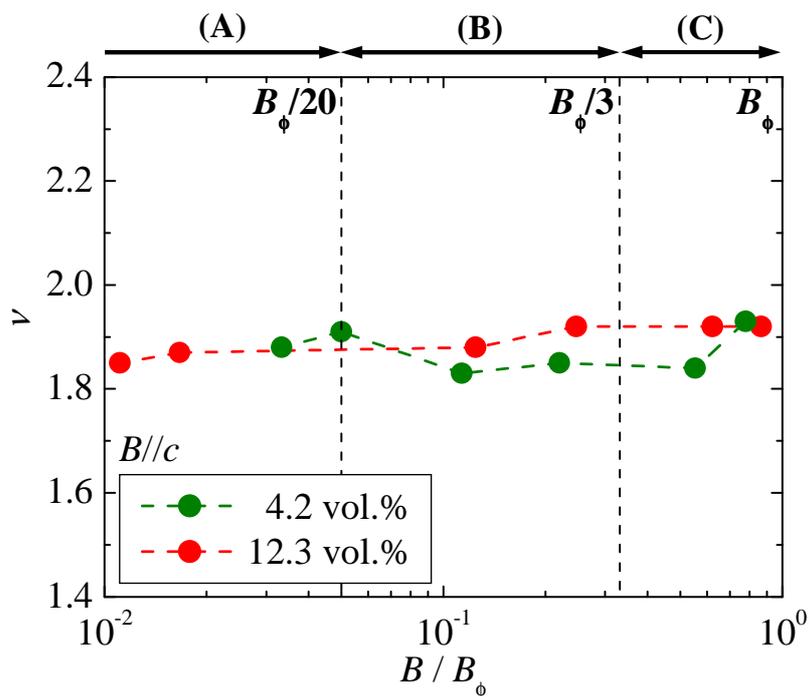


図 6.4 4.2 vol.%及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における、  
静的臨界指数  $\nu$  の磁場依存性

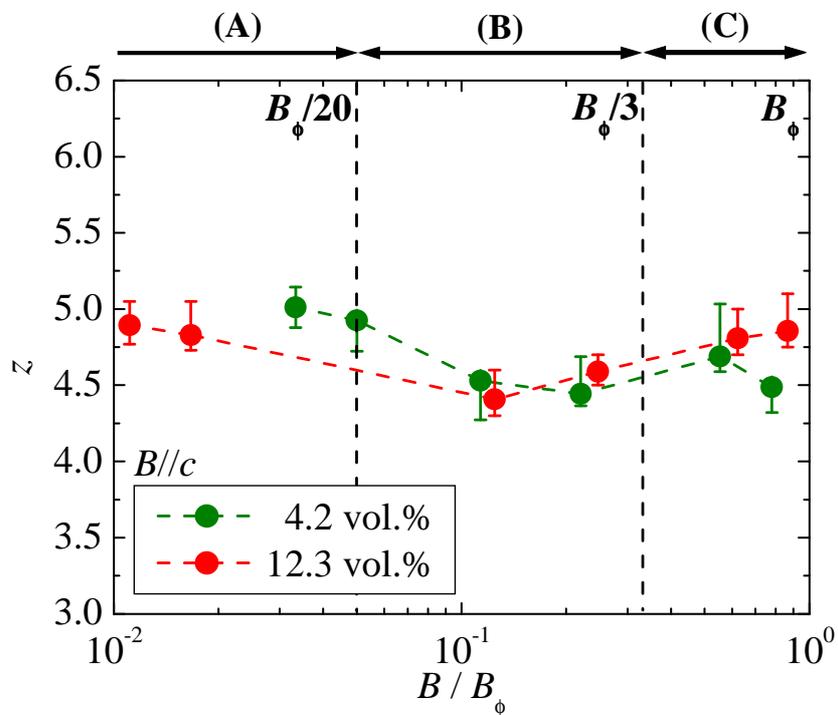


図 6.5 4.2 vol.%及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における、  
動的臨界指数  $z$  の磁場依存性

なる。緩和時間  $\tau_g$  とは、磁束の分布や形状がエネルギーの高い非平衡状態からエネルギー的に安定な平衡状態に落ち着くために要する時間である。したがって、 $z$  が大きく  $\tau_g$  が短いほど、安定した磁束状態に落ち着きやすいと考えることが出来る。

図 6.5 において、両薄膜の領域(B)における  $z$  の値が、領域(A)や(C)と比較して相対的にやや低かった。つまり、VG 相である領域(A)や BG 相である領域(C)と比較して、過渡状態である領域(B)では  $\tau_g$  が長く、安定した磁束状態に落ち着きにくいと考えられる。領域(A)の VG 相では、磁束密度が小さいため磁束間相互作用が弱く、磁束の移動速度は遅い。しかし、磁束はナノロッドに限らず無数に存在する自然ピンにもピン止めされることが出来るため、ピンニングセンター間距離が非常に短い。そのため、 $\tau_g$  が短くなると考えられる。また、領域(C)の BG 相では、磁束はナノロッドのみにピン止めされるため、VG 相と比較しピンニングセンター間距離は長くなる。しかし、高磁場であるため磁束間相互作用が強くなり、磁束の移動速度が速くなるため  $\tau_g$  が短くなると考えられる。一方で、領域(B)の過渡状態では、VG 相と比較し磁束の移動速度は速くなるが、自然ピンによるピンニング効果が弱くなり、ナノロッドによるピンニングが支配的になりつつあるため、ピンニングセンター間距離が長い。そのため、VG 相や BG 相と比べ  $\tau_g$  が長くなったと推察される。

### 6.3.4 パーコレーション遷移モデルによる検討

本項では、1.4.6 項で説明したパーコレーション遷移モデルを用いて、4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態の同定及び比較を行う。前項の相転移理論における臨界指数の導出と同様に、パーコレーション遷移モデルにおける  $m$  や  $\Delta J_c$  等のパラメータを、実測した  $E$ - $J$  曲線の  $10^{-5} < E < 10^{-3}$  V/cm の電界領域に対する (1.27) 式を用いたフィッティングから算出した。

図 6.7 に 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜のパーコレーション遷移モデルを用いて算出した(a) $m$  及び(b)  $T_g$  における  $\Delta J_c$  の磁場依存性を示す。 $m$  及び  $\Delta J_c$  は共に (1.26) 式に示した局所的臨界電流密度  $J_{cl}$  の分布確率関数  $P(J_{cl})$  を記述するパラメータである。特に  $m$  は、前項の動的臨界指数  $z$  と  $z = 2m+1$  の関係があり、図 6.7(a) に示した  $m$  の磁場依存性は  $z$  と同様である。図 6.7(b) において、各薄膜の  $\Delta J_c$  に磁場依存性はなく、全磁場領域において同程度の値を示し、磁束状態の変化に伴う  $\Delta J_c$  値の変化は観察されなかった。また、両薄膜の  $\Delta J_c$  値は同程度であった。

図 6.8 に  $m$  及び  $\Delta J_c$  を用いて描いた  $T_g$  における(a)4.2 vol.% 薄膜と(b)12.3 vol.% 薄膜の領域(A)VG 相(0.050 T)、領域(B)過渡状態( $1/9 B_\phi$ )及び領域(C)BG 相( $5/9 B_\phi$ )における  $P(J_{cl})$  を示す。各薄膜の  $P(J_{cl})$  の形状は、3 つの磁束状態において僅かに

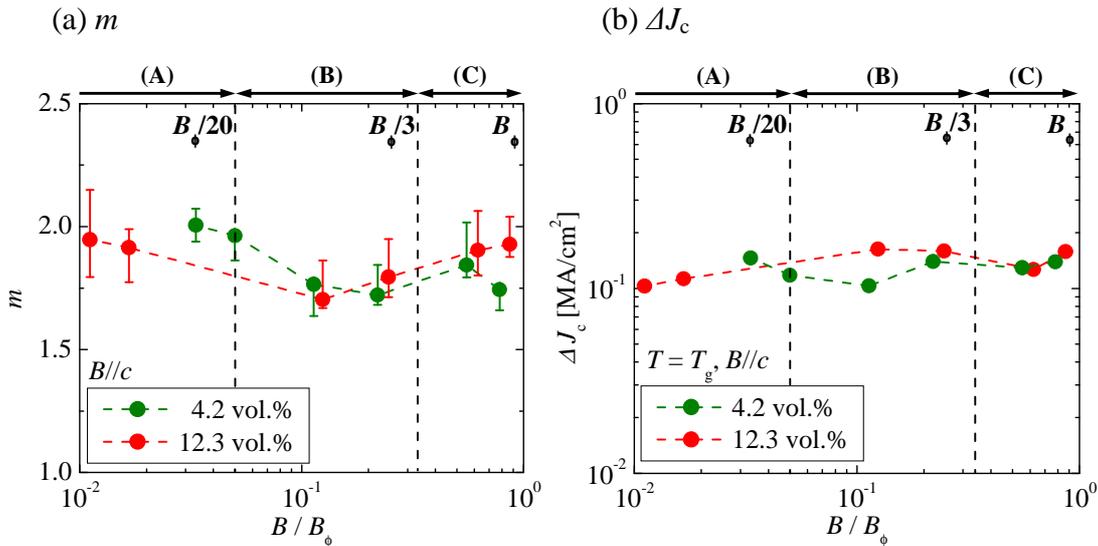


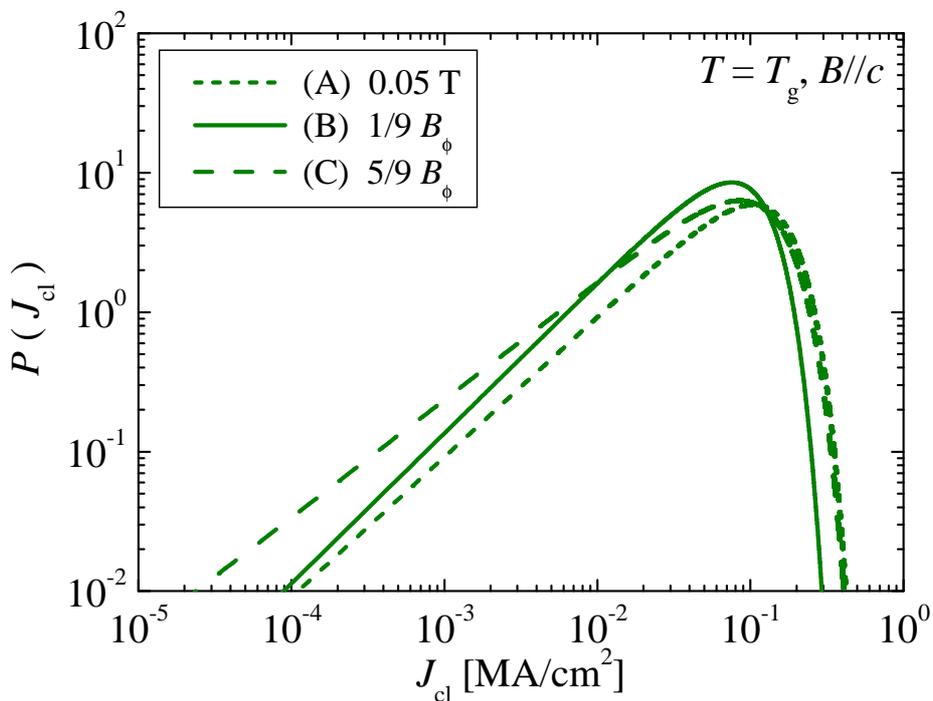
図 6.7 4.2 vol.%及び 12.3 vol.%BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜における、  
(a) $m$  及び(b)  $T_g$ における  $\Delta J_c$  の磁場依存性

差異はあるものの、 $m$  値の誤差を考慮すれば概ね同様であると考えられる。また、薄膜間で比較すると、4.2 vol.%及び 12.3 vol.%薄膜の  $P(J_{cl})$  の形状は類似していた。したがって、両薄膜の全磁束状態における  $J_{cl}$  の分布つまりは磁束のピン止め状況が類似していると考えられる。

$J_{cl}$  に分布があるということは、磁束がピン止めされ  $J_{cl}$  が高い部分と磁束に働くピンニング力が弱い、または磁束がピン止めされておらず  $J_{cl}$  が低い部分が分布していることに相当する。BG 相を想定すると、磁束はナノロッドにのみピン止めされているため、ナノロッドが存在する場所では磁束が強くピン止めされ  $J_{cl}$  が高くなり、ナノロッドが存在しない場所では、磁束がピン止めされず  $J_{cl}$  は低くなる。同様に考えれば、VG 相では磁束は数多く存在する自然ピンによってもピン止めされ、ナノロッドの存在とは無関係に試料各所で等確率にピン止めされる。したがって、平均的に見れば試料全体が一定の  $J_{cl}$  で形成され、 $J_{cl}$  の分布つまりは  $P(J_{cl})$  の幅が狭くなると考えられる。しかし、図 6.8 において、両薄膜の VG 相及び過渡状態における  $P(J_{cl})$  の形状は BG 相と類似していた。したがって、VG 相や過渡状態においても、磁束の分布が BG 相と同様にナノロッドの存在に影響されている状態、つまりナノロッドの磁束ピンニングが自然ピンに比べ強く働いている状態であると考えられる。

本節の結果を総合すると、BHO 添加 SmBCO 薄膜において、導入されているナノロッド数密度に依らず明瞭な VG-BG 相転移磁場は存在せず、VG 相と BG 相の間には、磁場の増加に伴い磁束がナノロッドにピンニングされている割合

(a) 4.2 vol.% 薄膜



(b) 12.3 vol.% 薄膜

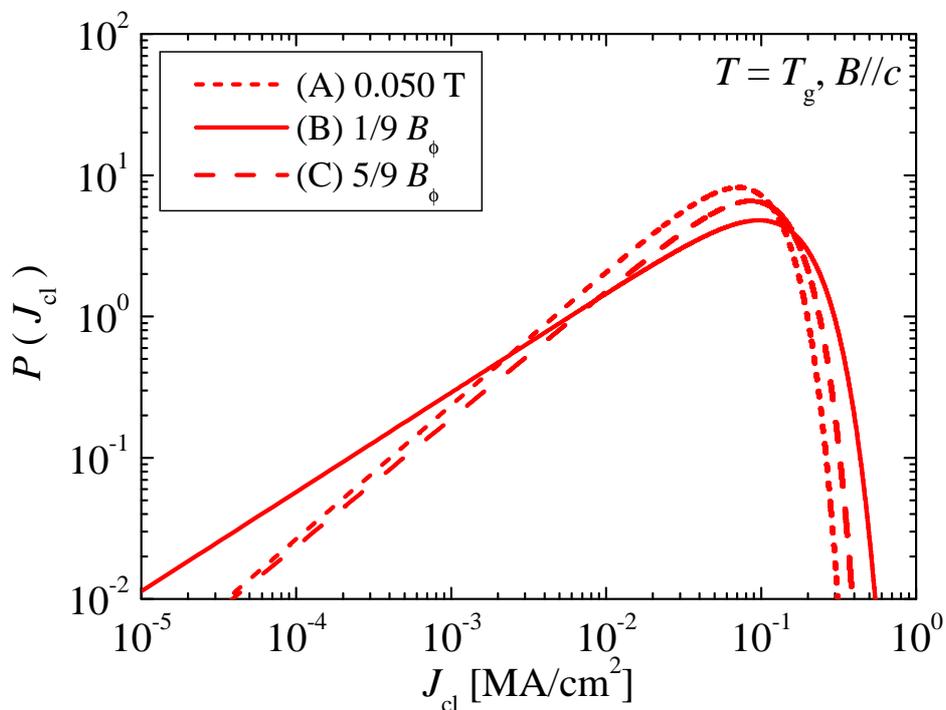


図 6.8 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の  
0.050 T 及び 1/9 B<sub>φ</sub>、5/9 B<sub>φ</sub> における P(J<sub>cl</sub>). (T = T<sub>g</sub>)

が増加し、 $c$  軸相関性が徐々に強くなる「過渡状態」が存在すると考えられる。しかし、VG 相及び過渡状態においても、ナノロッドは磁束ピン止め効果を有するため、磁束のピン止め状況はナノロッドの存在に影響を受けていると考えられる。

#### 6.4 温度依存するピン止め状態モデルと不可逆磁場曲線

前節の結果から、 $B_\phi$  以下の磁場領域には、ナノロッドのピンニング力が支配的ではない VG 相、ナノロッドのピンニングが支配的である BG 相とナノロッドのピンニング力が磁場の増加に伴い徐々に強くなる過渡状態が存在することが明らかとなった。また、図 6.2 において、BG 相に対応する立ち上がり温度が 4.2 vol.% 薄膜及び 12.3 vol.% 薄膜において異なっていること、さらに図 6.3 において、各薄膜の VG 相から過渡状態への移行磁場が異なっていることが確認された。ここで、4.2 vol.% 薄膜と 12.3 vol.% 薄膜で異なるのはナノロッドの数密度のみである。

そこで本節では、温度依存するピン止め状態モデルを提案し、モデルに沿った理論式と実測した不可逆磁場曲線の比較から、モデルの妥当性を検証する。

REBCO において、磁束ピンニング現象と関係が深く、温度に依存するパラメータとしてはコヒーレンス長  $\xi$  が挙げられる。 $\xi$  は量子化磁束の侵入によって生じる磁束芯(常伝導核)の半径であり、 $T_c$  近傍において、

$$\xi(T) = \xi_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

と記述され、温度の増加に伴い長くなり  $T_c$  において発散する。ここで  $\xi_0$  は 0 K におけるコヒーレンス長である。この  $\xi$  の温度依存性に対して、各磁束状態のピン止め状態モデルを提案する。図 6.9 に(a)VG 相、(b)過渡状態及び(c)BG 相における、磁束 1 本に対するピン止め状態の模式図を示す。 $d$  はナノロッドの直径、 $l$  は想定する系の厚さである。まず、(c)BG 相は 6.1 節で述べた定義通り、1 本の磁束がナノロッド 1 本のみピン止めされている状態と考える。次に、(b)過渡状態は、BG 相より温度が高いため  $\xi$  が大きくなり、1 本の磁束がナノロッド 2 本にピン止めされている状態と考える。さらに高温領域の(a)VG 相においては、1 本の磁束の磁束芯の中には多数の自然ピン及び BHO ナノロッドが含まれ、それら全てからピンニング力が働いている状態と考える。

(1.13)式及び(1.16)式から、 $B//c$  かつ  $B \perp I$  において、単位体積当たりのピンニング力(巨視的ピン力密度) $F_p$  は、

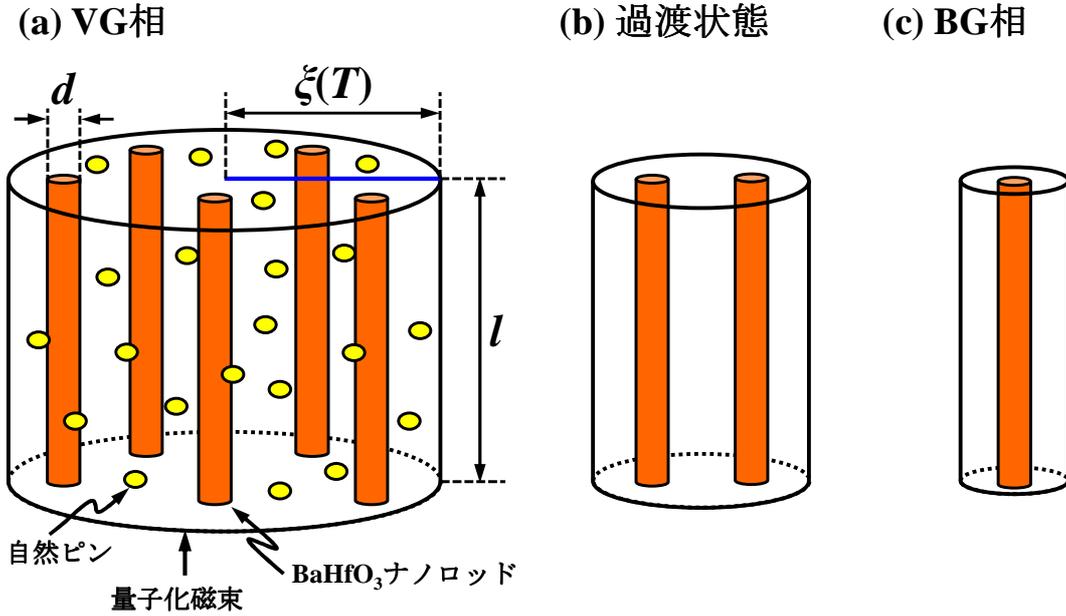


図 6.9 VG 相、過渡状態及び BG 相における、磁束 1 本に対する  
ピン止め状態の模式図

$$F_p = J_c B \quad (6.3)$$

である。本研究において、不可逆磁場曲線は磁場に対する  $T_c$  曲線であり、 $T_c$  の測定は一定の微小電流、つまり一定の電流密度  $J_{cs}$  で行った。したがって、不可逆磁場曲線  $B_{irr}(T)$  は、

$$B_{irr}(T) = F_p(T) / J_{cs} \quad (6.4)$$

と表され、 $F_p$  の温度依存性に従うと考えられる。1.4.1 項から、磁束 1 本の磁束芯内に存在するピンニングセンターの総体積を  $V$  とすると、そのピンポテンシャル  $U_p$  は、

$$U_p(T) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T) V \quad (6.5)$$

と表される。ここで、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $H_c(T)$  は熱力学的臨界磁場であり、 $T_c$  近傍において、

$$H_c(T) = H_{c0} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (6.6)$$

である。 $H_{c0}$  は 0 K における熱力学的臨界磁場であり、物質固有の値である。 $U_p(T)$  が  $2\xi$  の範囲で変化するため、磁束 1 本に働く要素的ピン力  $f_p(T)$  は、

$$f_p(T) = \frac{U_p}{2\xi(T)} = \frac{1}{4}\mu_0 V \frac{H_c^2(T)}{\xi(T)} \quad (6.7)$$

となる。侵入する磁束の数密度に比べピンニングセンターの数密度が大きく、ピンニングセンターが均一に分布している場合、侵入する全ての磁束に  $f_p(T)$  が働く。したがって、印加磁場が  $B$  の場合、侵入する磁束の数密度は  $n_\phi = B/\phi_0$  ( $\phi_0$ : 磁束量子) と表され、 $F_p(T) = f_p(T)n_\phi$  である。しかし、 $n_\phi$  が小さく  $\xi(T)$  が大きい VG 相や過渡状態等の高温低磁場では、 $F_p(T)$  は  $f_p(T)$  に強く依存する。一方、 $n_\phi$  が大きく  $\xi(T)$  が小さい BG 相では、 $F_p(T)$  は  $n_\phi$  に強く依存し、

$$F_p(T) = \begin{cases} \frac{f_p(T)}{\pi\xi^2(T)l} & \text{VG相, 過渡状態} \\ f_p(T)n_\phi & \text{BG相} \end{cases} \quad (6.8a)$$

$$(6.8b)$$

と表される。つまり、領域(A)や(B)に対応する高温低磁場領域では(6.7)式及び(6.8)式から、 $F_p(T)$  は  $V$  によって変化し、領域(C)では、(6.8)式から  $F_p(T)$  は  $B$  によって変化する。

図 6.9(a)に示した VG 相の場合の  $V$  を  $V_{VG}$  とすると、 $V_{VG}$  はナノロッドの体積  $V_{BHO}$  と自然ピンの体積  $V_n$  の和であり、磁束芯の大きさによって変化する。ナノロッドの数密度を  $\rho_{BHO}$  とすると、半径  $\xi(T)$  の 1 本の磁束内に含まれるナノロッドの本数  $n_{BHO}$  は、

$$n_{BHO} = \pi\xi^2(T)\rho_{BHO} \quad (6.9)$$

であり、 $V_{BHO}$  は、

$$V_{BHO} = \frac{\pi d^2 l}{4} \cdot n_{BHO} = \frac{\pi^2 d^2 l \rho_{BHO}}{4} \xi^2(T) \quad (6.10)$$

となる。自然ピン 1 個の体積を  $v$ 、自然ピンの数密度を  $\rho_n$  として同様に考えると、 $V_n$  は、

$$V_n = \pi v \rho_n \xi^2(T) \quad (6.11)$$

であるから、 $V_{VG}$  は、

$$V_{VG} = V_{BHO} + V_n = \left( \frac{\pi^2 d^2 l \rho_{BHO}}{4} + \pi v \rho_n \right) \xi^2(T) \quad (6.12)$$

と表される。( )内は定数である。(6.8a)式に(6.7)式、(6.2)式、(6.6)式及び(6.12)式

を代入すると、VG 相における  $F_p(T)$  は

$$F_p^{\text{VG}}(T) = \frac{\mu_0 H_{c0}^2}{4\pi\xi_0} \left( \frac{\pi^2 d^2 l \rho_{\text{BHO}}}{4} + \pi l \rho_n \right) \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (6.13)$$

であり、(6.4)式及び(6.13)式から、VG 相における不可逆磁場曲線  $B_{\text{irr}}^{\text{VG}}(T)$  は、温度の関数として

$$B_{\text{irr}}^{\text{VG}}(T) \propto \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (6.14)$$

と表される。

次に、図 6.9(b)の過渡状態における  $V$  を  $V_{\text{trans}}$  とすると、1本の磁束には2本のナノロッドのみが含まれるため、

$$V_{\text{trans}} = \frac{\pi d^2 l}{2} \quad (6.15)$$

と一定である。したがって、(6.8a)式に(6.7)式、(6.2)式、(6.6)式及び(6.15)式を代入すると、過渡状態における  $F_p(T)$  は

$$F_p^{\text{trans}}(T) = \frac{\mu_0 d^2 H_{c0}^2}{8\xi_0^3} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{7}{2}} \quad (6.16)$$

であり、(6.4)式及び(6.16)式から、過渡状態における不可逆磁場曲線  $B_{\text{irr}}^{\text{trans}}(T)$  は、

$$B_{\text{irr}}^{\text{trans}}(T) \propto \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{7}{2}} \quad (6.17)$$

と表される。

図 6.9(c)に示した BG 相は、(6.8b)式から、

$$F_p^{\text{BG}}(T) = f_p(T) n_\phi = f_p(T) \cdot \frac{B}{\phi_0} \quad (6.19)$$

と表される。これを(6.4)式に代入すると、

$$B_{\text{irr}}^{\text{BG}}(T) = \frac{f_p(T)}{\phi_0 J_{cs}} B_{\text{irr}}^{\text{BG}}(T) \quad (6.20)$$

となり、 $f_p(T) = \text{const.}$  となる。これを満たすためには、(6.7)式、(6.2)式及び(6.6)式から  $T/T_c = \text{const.}$  となり、BG 相では  $f_p(T)$  が変化せず一定の温度となる。

図 6.10 に 4.2 vol.% 薄膜の不可逆磁場曲線に対し、VG 相に(6.14)式、過渡状態

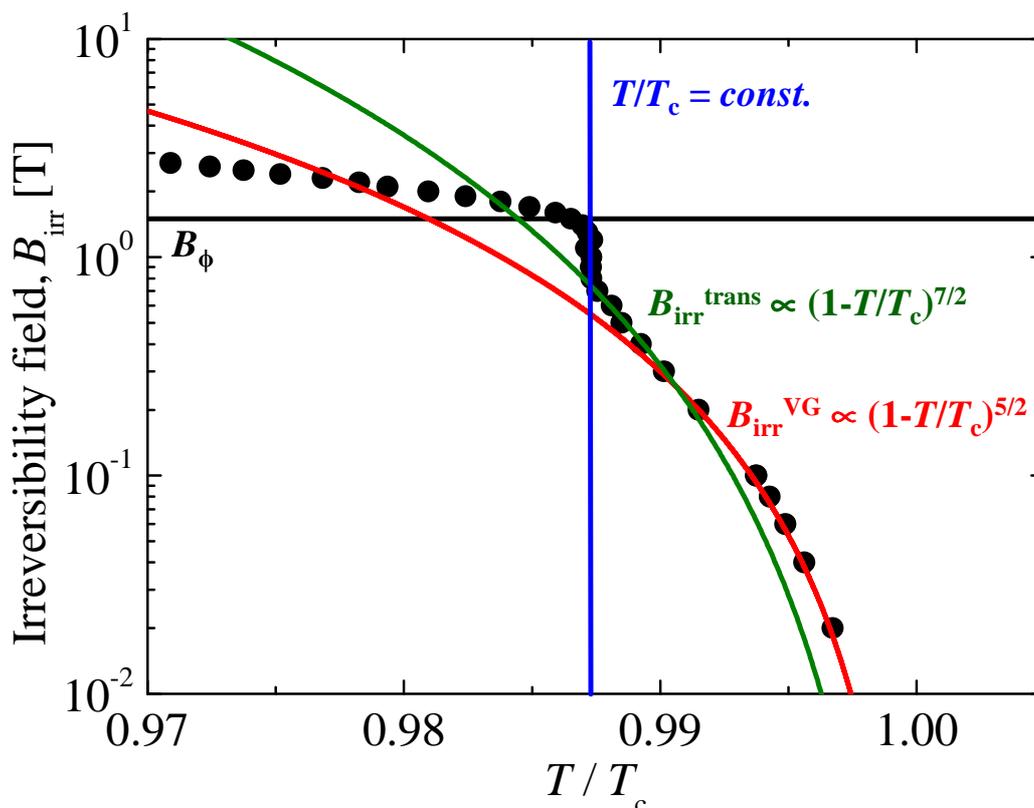


図 6.10 4.2 vol.% BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の不可逆磁場曲線に対する、  
各磁束状態のフィッティング結果

に(6.17)式、さらに BG 相に  $T/T_c = const.$  をフィッティングして示す。縦軸は対数表示で示す。各磁束状態において、モデルから求めた理論式と実験値がよく一致していたため、図 6.9 に示した各磁束状態における磁束のピン止め状態モデルが妥当であることが示された。したがって、VG 相及び過渡状態はどの大きさによって決定され、温度依存性を持つ磁束状態であることが明らかとなった。

## 6.5 小括

本章では、BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態及び磁束ピンニング機構の解明を目的として、BHO ナノロッド数密度の異なる SmBCO 薄膜の磁束状態の同定及び比較を行った。ナノロッド数密度の異なる薄膜としては、BHO 添加量が 4.2 vol.% と 12.3 vol.% の、BHO 添加量が異なる BHO 添加 SmBCO 薄膜を使用した。

- 1) ナノロッド数密度の異なる 4.2 vol.% 薄膜及び 12.3 vol.% 薄膜の両不可逆磁場曲線において、BG 相に相当する立ち上がりが観察された。しかし、立ち上がり始める規格化温度が異なっており、4.2 vol.% 薄膜で 0.988、12.3 vol.% 薄膜で 0.974 であった。両薄膜間で異なるパラメータはナノロッド数密度のみであることから、不可逆磁場曲線の立ち上がり温度がナノロッド数密度に依存する可能性が示唆された。
- 2) 磁束フロー抵抗率の角度依存性( $\rho^{\text{FF}}-\theta$ )から、VG 相と BG 相の間に過渡状態が存在することが明らかになった。過渡状態及び BG 相において、4.2 vol.% 薄膜と 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態及び  $c$  軸相関性に差異は観察されなかった。0.075 T の同一磁場下における磁束状態が、4.2 vol.% 薄膜では過渡状態、12.3 vol.% 薄膜では VG 相であったことから、VG 相から過渡状態への移行磁場がナノロッド数密度に依存する可能性が示された。
- 3) 相転移理論及びパーコレーション遷移モデルから、4.2 vol.% 薄膜及び 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態及び磁束ピンニング機構に大きな差異がないことが分かった。これは、両薄膜のナノロッド形状が類似しているためであると考えられる。また、各種パラメータの磁場依存性からは VG 相から過渡状態、または過渡状態から BG 相への磁束状態の明確な変化は確認されなかった。
- 4) VG 相では 1 本の磁束が複数のナノロッドと自然ピンにピン止めされている状態、過渡状態はナノロッド 2 本にピン止めされている状態、BG 相は 1 本のナノロッドのみにピン止めされている状態であるという、温度依存するピン止め状態モデルを提案し、各磁束状態における不可逆磁場曲線の理論式を導出した。4.2 vol.% 薄膜の実測した不可逆磁場曲線にフィッティングし、よく一致することが確認されたため、このモデルの妥当性が示された。

以上の結果から、BMO ナノロッドを有する REBCO 薄膜には、従来から知られる VG 相と BG 相の他に、VG 相から BG 相への過渡状態が存在することが明らかとなった。また、VG 相及び過渡状態はコヒーレンス長によって決定される、温度に依存した磁束状態であることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] D. R. Nelson and V. M. Vinokur: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2398.
- [2] D. R. Nelson and V. M. Vinokur: Phys. Rev. B **48** (1993) 13060.
- [3] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur: Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 1125.
- [4] A. Nandgaonkar, D. G. Kanhere and N. Trivedi: Phys. Rev. B **66** (2002) 104527.
- [5] S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, T. Nojima, S. Okayasu, T. Horide, P. Mele, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, E. Kampert, U. Zeitler and J. Perenboom: J. Phys.: Conf. Ser. **97** (2008) 012328.
- [6] M. Kosugi, Y. Matsuda, M. B. Gaifullin, L. N. Bulaevskii, N. Chikumoto, M. Konczykowski, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Hirata and K. Kumagai: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3763.
- [7] M. Sato, T. Shibauchi, S. Ooi, T. Tamegai and M. Konczykowski: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3759.
- [8] R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2925.
- [9] T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takano : J. Appl. Phys. **108** (2010) 93905.
- [10] S. Horii, H. Kai, M. Mukaida, K. Yamada, R. Teranishi, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Kita, J. Shimoyama and K. Kishio: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 152506.
- [11] S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai and K. Matsumoto: Physica C **463-465** (2007) 669.
- [12] M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, T. Nojima and S. Okayasu: Physica C **468** (2008) 1652.
- [13] T. Nojima, M. Katakura, S. Okayasu and N. Kobayashi: Physica C **378-381** (2002) 593.
- [14] T. Sueyoshi, S. Inada, T. Ueno, N. Jyodai, T. Fujiyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, Y. Chimi and N. Ishikawa: Physica C **424** (2005) 153.
- [15] T. Horide, K. Matsumoto, P. Mele, A. Ichinose, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 182511.
- [16] M. Wallin and S. M. Girvin: Phys. Rev. B **47** (1993) 14632.
- [17] P. J. M. Woltgens, C. Dekker and H. W. de Wijn: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3858.
- [18] W. Jiang, N.-C. Yeh, D. S. Reed, U. Kriplani, T. A. Tombrello, A. P. Rice and F. Holtzberg: Phys. Rev. B **47** (1993) 8308.
- [19] D. S. Reed, N.-C. Yeh, W. Jiang, U. Kriplani and F. Holtzberg: Phys. Rev. B **47**

(1993) 6150.

[20]P. J. M. Woltgens, C. Dekker, J. Swuste and H. W. de Wijn: Phys. Rev. B **48** (1993) 16826.

[21]W. M. Tiernan, R. Joshi and R. B. Hallock: Phys. Rev. B **48** (1993) 3423.

[22]A. Sawa, H. Yamasaki, Y. Mawatari, H. Obara, M. Umeda and S. Kosaka: Phys. Rev. B **58** (1998) 2868.

[23]D. R. Strachan, M. C. Sullivan, P. Fournier, S. P. Pai, T. Venkatesan and C. J. Lobb: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 67007.

[24]B. J. Taylor, S. Li, M. B. Maple and M. P. Maley: Phys. Rev. B **68** (2003) 54523.

[25]Ed. (社) 低温工学協会: 「超伝導・低温工学ハンドブック」(オーム社, 1993) IV. 資料編, 第4章 超伝導.

## 第七章 総括

安価かつ安定供給可能な液体  $N_2$  で運用可能な  $REBa_2Cu_3O_y$ (REBCO)高温超伝導体は、発見(1987年)から間もなく30年を迎えようとしており、その実用化が急がれる。セラミックスであるREBCOは、発見当初その応用に必要不可欠な線材化が大きな課題であった。しかし、現在では世界各国でキロメートル級の長尺高臨界電流REBCO線材の作製が実現され、実用化への兆しが見えてきたと言える。また、REBCO線材の開発だけでなく、コイル設計や冷凍技術等の応用に向けた技術開発も盛んに進められている。REBCO材料研究に残された課題としては、高磁場発生超伝導マグネット応用に向けた高磁場中超伝導特性の向上が挙げられる。

REBCO線材の磁場中超伝導特性の向上には、ナノサイズの常伝導析出物(APC)の導入が有効であり、これまで様々なAPC材料が検討されてきた。その中でも $BaMO_3$ (BMO)と表されるBa複合酸化物は、気相成長させたREBCO薄膜内でナノロッドを形成し、そのサイズや密度の制御が可能であることが知られている。また、77Kにおける磁束ピンニング特性が、他のAPC材料と比較し優れていることから、実用化線材に応用可能なAPC材料として最も期待されている。しかし、BMOナノロッドを導入したREBCO薄膜の磁場中超伝導特性は、2004年の発見以降、今もなお盛んに研究が行われているのにもかかわらず、2008年に発表された $BaSnO_3$ (BSO)添加 $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜における $F_p = 28.3 \text{ GN/m}^3$ を世界最高値とし、それ以降大幅な向上は報告されていない。超伝導応用機器の安定運用やより優れた性能の実現には、REBCO線材の更なる磁場中超伝導特性の向上が必要不可欠であり、作製プロセスの改良等が進められている。

以上を踏まえ、本研究ではBMO添加 $SmBa_2Cu_3O_y$ (SmBCO)薄膜の磁場中超伝導特性向上を目的とし、

- 高磁場中臨界電流密度( $J_c$ )向上に向けた、ナノロッドの高密度化と最適BMO添加量探索。
- $T_c$ 低下の抑制に向けた、 $T_c$ 低下機構の解明及び抑制に適したBMO材料の検討。
- 粒界電流特性に対するBMOナノロッド導入効果の解明に向けた、人工粒界における輸送電流特性の検討。

- BMO ナノロッドの最適設計に向けた、低磁場磁束状態の解明。

などの、材料物性及び物理現象の解明という観点から、様々な検討を行った。

以下に各章の内容と、本研究によって明らかにされた結果を要約する。

## 第1章 序論

超伝導体発見の歴史と超伝導の基本的な性質について述べ、REBCO 高温超伝導体の結晶構造、超伝導特性及び磁氣的性質について説明した。特に磁束ピンニングや磁束状態など、磁氣的性質について説明した。また、REBCO の線材化及び薄膜化について述べた。さらに、BMO ナノロッド発見の歴史と磁束ピンニング特性、REBCO 薄膜への導入方法について述べ、本研究の目的及び検討内容について述べた。

## 第2章 薄膜の作製方法及び評価方法

本研究における REBCO 薄膜作製に用いた PLD 法の原理、装置の特徴及び成膜手順について説明し、PLD 法に用いたターゲットの作製方法及び基板について述べた。また、作製した REBCO 薄膜の各種評価方法について説明した。

## 第3章 様々な BaHfO<sub>3</sub> 添加量で作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察

BHO 添加 SmBCO 薄膜の高磁場下における  $J_c$  向上を目的として、BHO 添加量を変化させることでナノロッド数密度を制御し、最適 BHO 添加量探索を行った。また、超伝導特性評価及び微細構造観察から、磁場中超伝導特性向上以外に BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜に与える影響に関して検討した。第3章で得られた知見は以下の通りである。

- 1) 断面 TEM 観察から、導入された BHO ナノロッドの形状は BHO 添加量に依存せず、全ての薄膜内で直線的・連続的かつ SmBCO 母相の  $c$  軸方向に概ね

平行に成長していることが確認された。平面 TEM 観察及び表面 DFM 観察から、2.3 vol.%以上の BHO 添加量では BHO ナノロッドの直径は BHO 添加量に依存せず約 12 nm であり、BHO 添加量の増加に伴ってナノロッド数密度の増加が観察された。また、いずれの BHO 添加量においても BHO ナノロッドの *ab* 面内分布は規則性がなくランダムであった。

- 2) BHO ナノロッドの導入による  $T_c$  の低下は 4.9 及び 7.2 vol.% においてのみ確認され、3.7 vol.% 以下の添加量では無添加薄膜と同程度の  $T_c$  (92.4 K) であった。この時、SmBCO の *c* 軸長は 3.7 vol.% 以下においても BHO 添加量の増加に伴い単調増加していた。77 K における  $J_c^{\text{self}}$  は 3.7 vol.% 以下の添加量で無添加薄膜 (3.3 MA/cm<sup>2</sup>) と比較し大幅に向上したが、4.9 及び 7.2 vol.% では低下した。
- 3) BHO 添加 SmBCO 薄膜の不可逆磁場曲線には、量子化磁束が BHO ナノロッドに 1 対 1 の関係でピン止めされている BG 相に対応する立ち上がりが観察され、立ち上がりの終端磁場は各薄膜のマッチング磁場程度であった。立ち上がりの始端磁場は BHO 添加量に依存せず 0.3 T 程度であり、3.7 vol.% 以上の BHO 添加量では、Bi 系超伝導体を中心に VG-BG 相転移磁場と報告されている  $B_{\phi/3}$  と大きく異なっていた。また、不可逆磁場曲線の高磁場領域における傾きの絶対値が、BHO 添加量の増加に伴い大きくなっていることから、ナノロッド数密度の増加によりコレクティブピンニング力が強くなっていると考えられる。
- 4) 77 K、 $B//c$  における  $J_c$  の磁場依存性から、全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が、全磁場領域で無添加薄膜の  $J_c$  と比較し大幅に向上していることを確認した。また、全ての BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$ - $B$  曲線には、マッチング磁場程度まで続くプラトーが観察された。最も高い磁場中  $J_c$  は 3.7 vol.% 薄膜で得られた。

以上の結果から、77 K における磁場中超伝導特性に対する最適 BHO 添加量は 3.7 vol.% 程度であることが明らかになった。また、3.7 vol.% 薄膜を上回る薄膜を作製するためには、BHO 導入に伴う  $T_c$  低下の抑制や、低磁場磁束状態の詳細な検討及びそれに基づいた適切なピンニングセンターの設計が必要であると考えられる。

## 第4章 BaMO<sub>3</sub>添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の $T_c$ 低下機構及び低下抑制法の検討

BMO ナノロッドの導入による SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下機構の解明を目的として、ナノロッド数密度を変化させた BZO、BSO 及び BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、それらの  $T_c$  及び格子定数の変化を、REBCO の  $T_c$  低下要因である「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」と比較した。さらに、BMO 材料間の格子ストレスの比較から、 $T_c$  低下の抑制に適した BMO 材料を検討した。

- 1) 全ての BMO 添加 SmBCO 薄膜において、BMO 添加量の増加に伴い  $T_c$  が低下し SmBCO 母相の  $c$  軸長が伸長した。さらに、BMO 添加量の増加に伴い SmBCO の  $ab$  軸長の差が小さくなり、斜方晶性が低下した。各薄膜の  $c$  軸長に対する  $T_c$  の関係が BMO 材料に依存せず同様であることから、BMO 添加 SmBCO 薄膜における  $T_c$  の低下及び  $c$  軸長の伸長は、BMO 材料を問わず同じ要因で生じていると考えられる。
- 2) BMO 添加 SmBCO 薄膜における格子定数及び  $T_c$  の変化を、「酸素欠損」「元素置換」「結晶格子の歪」のそれぞれの場合に生じる格子定数及び  $T_c$  の変化と比較した結果、いずれかの要因のみでは BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  低下機構を説明することが出来ず、さらに、いずれの可能性も完全に否定することが出来なかった。したがって、これら全ての要因が複合的に BMO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  を低下させている可能性が高いと考えられる。
- 3) BZO や BSO と比較し BHO 添加 SmBCO 薄膜では、同じ SmBCO-BMO 界面積密度下において、SmBCO 母相の  $c$  軸長伸長量が少ないことが確認された。また、BZO や BSO に比べ BHO はヤング率が小さいため、高界面積密度下においても BHO 自身が SmBCO 母相からの圧縮応力によって歪んでいることが確認された。各 BMO 添加 SmBCO 薄膜における  $T_c$  のナノロッド界面間距離依存性から、SmBCO-BMO 界面から広がる格子ストレス及び低  $T_c$  領域は、BHO < BSO < BZO の順に大きくなり、それぞれ 15 nm、20 nm、25 nm 程度であると考えられる。

以上の結果から、BMO 添加 REBCO 薄膜における  $T_c$  の低下は、REBCO-BMO 界面で働く格子ストレスによる「結晶格子の歪」、格子定数を変化させ格子ストレスを緩和するために生じる「酸素欠損」及び「元素置換」の複合的な要因で生じていると考えられる。また、 $T_c$  低下の抑制に適した BMO 材料は、ヤング率

が小さく REBCO 母相との格子不整合率が小さい材料であると考えられる。

## 第5章 バイクリスタル基板上に作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の粒界電流特性及び微細構造観察

BHO ナノロッドの導入が SmBCO 薄膜の粒界電流特性に与える影響を明らかにすることを目的として、粒界傾角が 5°及び 10°の[001]チルトバイクリスタル LSAT 基板上に無添加 SmBCO 薄膜と BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、人工粒界における超伝導特性を比較検討した。

- 1)  $\phi$  スキャン測定から、BHO ナノロッドの導入により人工粒界を跨ぐ SmBCO 母相の粒界傾角に変化は観察されなかった。また、粒界傾角や BHO 添加量を問わず、無添加薄膜と比較し BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $T_c$  や 77 K における  $J_c^{\text{self}}$  に向上は認められなかった。
- 2) 界面抵抗  $R_n A$  の磁場依存性から、全ての薄膜において 6 T 以下の磁場下では  $J_c$  が人工粒界において制限されていることが確認された。また、無添加薄膜と比較して 2.9 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $R_n A$  値が低下しており、人工粒界に存在する Abrikosov-Josephson vortex (AJ vortex) の磁束フロー抵抗が、BHO ナノロッドのピン止めにより減少した可能性が示唆された。
- 3) 人工粒界を跨ぐ  $J_c$  の磁場依存性の評価から、 $J_c$  が人工粒界で制限されている磁場領域において、無添加薄膜と比較し BHO 添加 SmBCO 薄膜の  $J_c$  が向上していることが確認された。さらに、プラトーの終端磁場や  $F_p$  のピーク位置が温度に依存せず一定であることが確認され、粒内における BHO ナノロッドの磁束ピンニング現象と類似していることから、BHO ナノロッドにより AJ vortex がピン止めされていると考えられる。
- 4) バイクリスタル基板上に作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜の TEM 観察から、人工粒界に沿って断面の長径が 19 nm 程度の楕円形である BHO ナノロッドが成長していることが確認された。また、 $J_c$ - $B$  曲線におけるプラトーの終端磁場が、粒内ではなく人工粒界における BHO ナノロッドのマッチング磁場とよく一致した。

以上の結果から、人工粒界上に成長した BHO ナノロッドによる AJ vortex の

ピンニング効果により、磁場中粒界電流特性が向上することが明らかとなった。BHO ナノロッドの導入による、SmBCO 薄膜の自己磁場下における  $J_c$  の向上は本研究の範囲では明確に確認されなかったが、自己磁場においても BHO ナノロッドが粒界磁束フローを抑制し、 $J_c$  が向上する可能性が高いと考えられる。

## 第6章 ナノロッド数密度の異なる BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の磁束状態及び磁束ピンニング機構

BHO 添加 SmBCO 薄膜の磁束状態及び磁束ピンニング機構の解明を目的として、BHO ナノロッド数密度の異なる SmBCO 薄膜の磁束状態の同定及び比較を行った。ナノロッド数密度の異なる薄膜としては、BHO 添加量が 4.2 vol.% と 12.3 vol.% の、BHO 添加量が異なる BHO 添加 SmBCO 薄膜を使用した。

- 1) 4.2 vol.% 及び 12.3 vol.% 薄膜の不可逆磁場曲線において、BG 相に対応する急峻な立ち上がりが観察された。しかし、立ち上がり始める規格化温度が異なっており、その温度が不可逆磁場曲線の形状に大きく影響した。両薄膜間で異なるパラメータはナノロッド数密度のみであることから、不可逆磁場曲線の立ち上がり温度がナノロッド数密度に依存する可能性が示唆された。
- 2) 磁束フロー抵抗率の角度依存性( $\rho^{FF}-\theta$ )から、両薄膜にナノロッドによる磁束ピン止め働かない VG 相と、ナノロッドが強い  $c$  軸相関ピンとして働く BG 相が確認された。さらに VG 相と BG 相の間には、磁場の増加に伴いナノロッドのピン止め効果が強くなり、VG 相から BG 相に近づく「過渡状態」が存在することが明らかになった。また、0.075 T の一定磁場下において、4.2 vol.% 薄膜と 12.3 vol.% 薄膜の磁束状態は、それぞれ過渡状態及び VG 相と、異なる状態にあったことから、VG 相から過渡状態への移行磁場がナノロッド数密度に依存する可能性が示された。
- 3) 相転移理論及びパーコレーション遷移モデルから、両薄膜の各磁束状態及び磁束ピンニング機構に大きな差異がないことがわかった。これは、両薄膜に導入されているナノロッドの形状が類似しているためであると考えられる。
- 4) VG 相では 1 本の磁束が複数のナノロッドと自然ピンにピン止めされている状態、過渡状態はナノロッド 2 本にピン止めされている状態、BG 相は 1 本のナノロッドのみにピン止めされている状態であるという、温度依存するピ

ン止め状態モデルを提案し、各磁束状態における不可逆磁場曲線の理論式を導出した。その結果を 4.2 vol.% 薄膜の実測した不可逆磁場曲線にフィッティングし、よく一致することが確認されたため、モデルの妥当性が示された。

以上の結果から、**BMO** ナノロッドを有する **REBCO** 薄膜には、従来から知られる **VG** 相と **BG** 相の他に、**VG** 相から **BG** 相への過渡状態が存在することが明らかとなった。また、**VG** 相及び過渡状態はコヒーレンス長によって決定される、温度に依存した磁束状態であることが明らかになった。

超伝導技術は、地球規模のエネルギー問題解決だけでなく、医療・輸送分野においても有用な技術であり、人類に必要かつ不可欠な技術となると考えられる。したがって、その使用は安全かつ容易、さらに安価であるほうが望ましい。既に実用化されており、その運用に液体 **He** を必要とする金属系超伝導体と比べ、液体 **N<sub>2</sub>** で運用可能な銅酸化物超伝導体は、運用コストを大幅に低減することができ、超伝導技術を広く普及可能な材料として期待されている。本研究では、現在その線材化が可能となった **REBCO** 超伝導体の、飛躍的な磁場中超伝導特性向上の指針となり得る、**BMO** 材料の検討及び物理現象の解明を行い、新たな知見が多く得られた。超伝導技術が万人に利用可能な社会の実現に向け、本研究の成果がその過程で貢献できることを期待する。

## 謝辞

本論文は、2011年4月から2015年3月にかけて、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻エネルギーデバイス講座エネルギーデバイス工学研究グループにおいて行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、御多忙の中、直接の御指導と様々な御尽力をいただき、また公私に渡り貴重な御助言をいただきました、名古屋大学工学研究科教授 吉田隆博士に深く感謝致します。また、本論文をまとめるにあたり、御多忙の中、貴重な御時間を割き本論文の内容を詳細に検討していただきました、名古屋大学大学院工学研究科教授 大野哲靖博士に深く感謝の意を表します。また、御多忙の中、本論文内容において、特に超伝導薄膜作製及び磁束ピンニング現象に関して深く御議論、御助言いただきました、京都大学大学院エネルギー科学研究科教授 土井俊哉博士に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、数多くの有益な御議論及び詳細に検討していただきました、名古屋大学エコトピア科学研究所准教授 一野祐亮博士に深く感謝致します。また、本研究に関する数多くの御助言及び御議論をいただきました、九州工業大学大学院工学研究院教授 松本要博士に心より感謝致します。TEM 観察並びに本研究に関して有益な御議論及び御指摘をいただきました、一般財団法人電力中央研究所上席研究員 一瀬中博士に心より感謝致します。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における測定あたり、数多くの御指導及び御助言をいただき、本研究において多大な御助言及び御討論をいただきました、東北大学金属材料研究所准教授 淡路智博士に心より感謝致します。

本研究において、御多忙の中、特に電磁現象関する多大な御指導及び御助言をいただきました、熊本大学大学院自然科学研究科教授 藤吉孝則博士、同研究科助教 末吉哲郎博士に心より感謝致します。また、薄膜作製から電磁現象評価に渡り数多くの御議論及び御助言をいただきました、京都大学大学院エネルギー科学研究科准教授 堀井滋博士、九州工業大学大学院工学研究院助教 堀出朋哉博士に心より感謝致します。また、御会いする機会に恵まれ、有益な御議論及び御助言をいただきました、九州工業大学名誉教授 松下照男博士、九州工業大学大学院情報工学研究院教授 小田部荘司博士、同研究院准教授 木内勝博士に心より感謝致します。

数々の御指導、御助言をいただきました、島根大学大学院総合理工学研究科助教 船木修平博士、米国ブルックヘブン国立研究所研究員 尾崎壽紀博士に心より感謝致します。また、電気特性の測定に際し、多大な御協力及び御助言を

## 謝辞

いただきました、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博士後期課程 鈴木匠氏に心より感謝致します。

本研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程 三浦峻氏並びに同研究室博士前期課程 曾田昇吾氏との共同研究であり、ここに記して心より感謝致します。また、本研究の遂行にあたり御協力いただき、充実した研究生活を共に過ごしていただきました、名古屋大学大学院工学研究科 吉田研究室の皆様に深く感謝致します。

本研究の一部は、独立行政法人 日本学術振興会 特別研究員奨励費の助成を受け実施いたしました。また、公益財団法人 中部電気利用基礎研究振興財団に国際交流援助を、公益財団法人 立松財団に海外調査研究助成をいただきました。ここに記して、心より感謝いたします。

最後になりましたが、私事にわたることを御容赦いただき、多大な御援助をいただきました、父 鶴田健二、母 鶴田美加、弟 鶴田雅宏に心より深く感謝致します。

## 研究実績

## 1. 学術誌等

論文題名	発表雑誌名	著者
1 Flux Pinning Properties and Microstructures of Multilayered Films Consisting of $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ Layers and $\text{BaSnO}_3$ -Doped $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ Layers	Jpn. J. Appl. Phys. <b>52</b> (2013) 010201-1 - 010201-3	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
2 $\text{BaSnO}_3$ 添加 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中超伝導特性と微細構造観察	低温工学 <b>48</b> (2013) 119-126	<b>鶴田彰宏</b> , 吉田隆, 一野祐亮, 一瀬中, 松本要, 淡路智
3 Flux Pinning Properties at Low Temperatures in $\text{BaHfO}_3$ Doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films	IEEE Trans. Appl. Supercond. <b>23</b> (2013) 8001104-1 - 8001104-4	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
4 高濃度 $\text{BaHfO}_3$ 添加 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における磁束ピンニング特性と不可逆磁場曲線	低温工学 <b>49</b> (2014) 117-122	<b>鶴田彰宏</b> , 吉田隆, 一野祐亮, 三浦峻, 一瀬中, 松本要, 淡路智
5 The influence of the geometric characteristics of nanorods on the flux pinning in high-performance $\text{BaMO}_3$ -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films (M = Hf, Sn)	Supercond. Sci. Technol. <b>27</b> (2014) 065001-1 - 065001-7	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
6 Enhancement of critical current density in the force-free state of $\text{BaHfO}_3$ -doped multilayered $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film	Jpn. J. Appl. Phys. <b>53</b> (2014) 078003-1 - 078003-3	<b>A. Tsuruta</b> , S. Watanabe, Y. Ichino, Y. Yoshida
7 Magnetic field of BG-VG transition depending on the nanorods shape in $\text{BaHfO}_3$ -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press)	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, S. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji

## 2. 国際会議

論文題名	発表雑誌名	著者
1 Multilayered films consisting of SmBCO and BSO doped SmBCO layers aiming to form BSO nano-rods to act as 3D-APC	24th International Symposium on Superconductivity 2011, Oct. 24-26, 2011, Tokyo, Japan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Takahashi, Y. Ichino, Y. Yoshida, A. Ichinose, K. Matsumoto
2 Flux Pinning Properties and Microstructures of the Multilayered SmBCO Films Doping BSO Nano-rods	2012 Materials Research Society Spring Meeting, Apr. 9-13, 2012, San Francisco, USA	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji
3 Investigation of optimum composition ratio in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films for doping $\text{BaSnO}_3$ nanorod	24th International Cryogenic Engineering Conference - International Cryogenic Materials Conference 2012, May 14-18, 2012, Fukuoka, Japan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
4 Fabrication of BSO nano-rods acting as 3D-APC thorough fabricating multilayered SmBCO	International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, Sep. 23-28, 2012, Yokohama, Japan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
5 Flux pinning properties at low temperatures in $\text{BaHfO}_3$ doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	2012 Applied Superconductivity Conference, Oct. 7-12, 2012, Portland, USA	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
6 Remarkable superconducting properties and microstructures in $\text{BaHfO}_3$ doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film fabricated by alternating target technique on PLD method	International Conference on Coated Conductors for Applications, Nov. 14-16, 2012, Heidelberg, Germany	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Sawano, S. Miura, A. Ichinose, M. Kiuchi, S. Otabe, K. Matsumoto, S. Awaji
7 Growth Mechanism and Microstructure of High- $J_c$ $\text{BaHfO}_3$ Doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Film	25th International Symposium on Superconductivity 2012, Dec. 3-5, 2012, Tokyo, Japan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Sawano, A. Ichinose, M. Kiuchi, S. Otabe, K. Matsumoto, S. Awaji
8 Control of the superconducting properties on $\text{BaHfO}_3$ -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by changing the additive amount and substrate temperature	11th European Conference on Applied Superconductivity, Sep. 15-19, 2013, Genova, Italy	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
9 Controlling microstructures and flux pinning properties by fabrication of multilayered $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	7th East Asia Symposium on Superconductive Electronics, Oct. 23-26, 2013, Taipei, Taiwan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
10 Investigation of superconducting properties in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films depending on several kinds of substrate	26th International Symposium on Superconductivity 2013, Nov. 18-20, 2013, Tokyo, Japan	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji
11 Enhancement of the transport properties at the grain boundaries in the $\text{BaHfO}_3$ -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film on bicrystal substrate	2014 Materials Research Society Spring Meeting, Apr. 21-25, 2014, San Francisco, USA	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, S. Watanabe, A. Ichinose
12 Magnetic field of VG-BG transition depending on the nanorods shape in $\text{BaHfO}_3$ -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	2014 Applied Superconductivity Conference, Aug. 10-15, 2014, Charlotte, USA	<b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida, Y. Ichino, S. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji

### 3. 国内学会

論文題名	発表雑誌名	著者
1 SmBCOとBSO添加SmBCO多層膜における $J_c$ の磁場印加角度依存性	2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011年3月24-27日	鶴田彰宏、吉田隆、一野祐亮、高橋駿介、高橋佑弥、高井吉明、一瀬中、松本要
2 SmBCOとBSO添加SmBCO多層膜における $J_c$ の磁場印加角度依存性	2011年度春季低温工学・超電導学会、物質・材料研究機構、茨城、2011年5月18-20日	鶴田彰宏、吉田隆、一野祐亮、高橋佑弥、松本要、一瀬中
3 ターゲット交換法により作製したBaSnO <sub>3</sub> 添加Sm <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁束ピンニング特性と微細構造観察	2011年度秋季低温工学・超電導学会、金沢歌劇座、石川、2011年11月9-11日	鶴田彰宏、一野祐亮、吉田隆、一瀬中、松本要、淡路智
4 BSO ナノドットを導入したSmBCO積層膜の等方的磁束ピンニング特性	2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学/早稲田中・高等学校、2012年3月15-18日	鶴田彰宏、一野祐亮、吉田隆、松本要、一瀬中、淡路智
5 ターゲット交換法により作製したBaHfO <sub>3</sub> 添加SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁束ピンニング特性及び微細構造観察	2012年秋季第73回応用物理学関係連合講演会、愛媛大学・松山大学、2012年9月11-14日	鶴田彰宏、吉田隆、一野祐亮、澤野友祐、松本要、一瀬中、淡路智
6 BaHfO <sub>3</sub> 添加量及び成膜温度の異なるSmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察	2013年春季第60回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2013年3月27-30日	鶴田彰宏、吉田隆、三浦峻、一野祐亮、一瀬中、松本要、淡路智
7 Control of the flux pinning properties on BaHfO <sub>3</sub> -doped SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films by changing deposition temperature	第87回2013年度春季低温工学・超電導学会、タワーホール船堀、東京、2013年5月13-15日	鶴田彰宏、吉田隆、三浦峻、一野祐亮、一瀬中、松本要、淡路智
8 BaMO <sub>3</sub> (M=Zr, Sn, Hf) 添加SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜における格子歪と $T_c$ の相関	2013年秋季第74回応用物理学関係連合講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16-20日	鶴田彰宏、一野祐亮、吉田隆、高平峻輔、一瀬中、松本要、淡路智
9 バイクリスタル基板を用いたBaHfO <sub>3</sub> 添加SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の粒界電流特性に関する検討	第88回2013年度秋季低温工学・超電導学会、ウインクあいち(愛知県産業労働センター)、愛知、2013年12月4-6日	鶴田彰宏、吉田隆、一野祐亮、一瀬中、松本要、淡路智
10 粒界電流特性に対するBaHfO <sub>3</sub> ナノロッドの磁束ピンニング効果	2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014年3月17-20日	鶴田彰宏、一野祐亮、吉田隆、渡邊俊哉、一瀬中、堀出朋哉、松本要、淡路智
11 異なる成膜温度で作製したBaHfO <sub>3</sub> 添加SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の低磁場磁束状態の検討	第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス、北海道、2014年9月17-20日	鶴田彰宏、三浦峻、一野祐亮、吉田隆、一瀬中、松本要、淡路智

#### 4. 特許

発明の名称	特許番号	発明者
1 超伝導膜の使用法及び超伝導膜	特願 2014-076562	吉田隆、一野祐亮、 <u>鶴田彰宏</u> 、渡邊俊哉

#### 5. 受賞

論文題目	受賞名	受賞者
1 BaHfO <sub>3</sub> 添加量及び成膜温度の異なる SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察	応用物理学会 講演奨励賞 (2013年9月16日)	<u>鶴田彰宏</u>
2 バイクリスタル基板を用いた BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の粒界電流特性に関する検討	低温工学・超電導学会 優良発表賞 (2014年5月27日)	<u>鶴田彰宏</u>

#### 6. 研究助成

助成機関	助成名	研究課題
1 公益財団法人 中部電気利用基礎研究振興財団	国際交流援助(E-23210) 2012年4月	Flux Pinning Properties and Microstructures of the Multilayered SmBCO Films Doping BSO Nano-rods
2 公益財団法人 立松財団	海外調査研究助成 2012年10月	Flux pinning properties at low temperatures in BaHfO <sub>3</sub> doped SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films
3 独立行政法人 日本学術振興会	平成25年度 日本学術振興会 特別研究員(25・2829) 2013年4月～2015年3月	高温超伝導薄膜における人工ピンニングセンターの磁束ピンニング機構の解明

7. その他 - 学術誌等 -

論文題名	発表雑誌名	著者
1 High critical current density and its magnetic fields dependence in (Sm,Eu,Gd)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films by using multiple targets	Physica C <b>484</b> (2013) 130–133	Y. Takahashi, <u>A. Tsuruta</u> , Y. Ichino, Y. Yoshida, S. Awaji, A. Ichinose, K. Matsumoto
2 ナノロッド形態制御による臨界電流特性の向上 -成長条件の制御による高密度ナノロッドの形成-	低温工学 <b>48</b> (2013) 485-492	一瀬中, <u>鶴田彰宏</u> , 三浦峻, 一野祐亮, 吉田 隆
3 Flux pinning properties and microstructures of a SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> film with high number density of BaHfO <sub>3</sub> nanorods deposited by using low-temperature growth technique	Jpn. J. Appl. Phys. <b>53</b> (2014) 090304-1 - 090304-4	S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, <u>A. Tsuruta</u> , K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji

8. その他 - 国際会議 -

論文題名	発表雑誌名	著者
1 Flux pinning enhancement in SmBCO film by controlling APCs nanorod length for coated conductor application	Superconductivity Centennial Conference 2011, the 10th the European Conference on Applied Superconductivity, Sep. 18-23, 2011, The Hague, the Netherlands	Y. Yoshida, Y. Ichino, <b>A. Tsuruta</b> , K. Matsumoto, A. Ichinose
2 High critical current density and its magnetic fields dependence in (Sm,Eu,Gd)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films by low-temperature growth technique	24th International Symposium on Superconductivity 2011, Oct. 24-26, 2011, Tokyo, Japan	Y. Takahashi, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida, S. Awaji, A. Ichinose, K. Matsumoto
3 Flux pinning enhancement in SmBCO film prepared by alternate target for coated conductor application	2012 Materials Research Society Spring Meeting, Apr. 9-13, 2012, San Francisco, USA	Y. Yoshida, Y. Ichino, <b>A. Tsuruta</b> , K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji
4 High $J_c$ SmBCO films doped BaHfO <sub>3</sub> by alternating targets for coated conductor application	International Conference on Coated Conductors for Applications, Nov. 14-16, 2012, Heidelberg, Germany	Y. Yoshida, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, S. Awaji, K. Matsumoto, A. Ichinose
5 Surface morphologies of BaHfO <sub>3</sub> doped high crystallinity SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films	International Conference on Coated Conductors for Applications, Nov. 14-16, 2012, Heidelberg, Germany	S. Miura, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida
6 Improved critical current densities in SmBCO films with BaMO <sub>3</sub> nanorods	25th International Symposium on Superconductivity 2012, Dec. 3-5, 2012, Tokyo, Japan	Y. Yoshida, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, S. Awaji, M. Kiuchi, S. E. Otabe, K. Matsumoto, A. Ichinose
7 $J_c$ properties of the nanorod-introduced RE123 films on metallic and single-crystalline substrates	25th International Symposium on Superconductivity 2012, Dec. 3-5, 2012, Tokyo, Japan	S. Awaji, T. Suzuki, Y. Kikuchi, K. Watanabe, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, Y. Yoshida, H. Tobita, T. Izumi
8 Superconducting property of BaHfO <sub>3</sub> doped SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films prepared by alternating-targets technique on IBAD-MgO	25th International Symposium on Superconductivity 2012, Dec. 3-5, 2012, Tokyo, Japan	Y. Sawano, Y. Yoshida, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, M. Yoshizumi, T. Izumi, S. Awaji
9 Improvement of critical current densities in SmBCO films with BaMnO <sub>3</sub> nanorods using low temperature growth	11th European Conference on Applied Superconductivity, Sep. 15-19, 2013, Genova, Italy	Y. Yoshida, S. Miura, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Ichino, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji
10 Critical current properties of BHO doped REBCO films with the high irreversibility field.	11th European Conference on Applied Superconductivity, Sep. 15-19, 2013, Genova, Italy	S. Awaji, Y. Kikuchi, K. Watanabe, <b>A. Tsuruta</b> , Y. Yoshida
11 Enhanced critical current density in high quality SmBCO films at lower growth temperature with high levels of BaHfO <sub>3</sub> addition	2014 Applied Superconductivity Conference, Aug. 10-15, 2014, Charlotte, USA	Y. Yoshida, Y. Ichino, <b>A. Tsuruta</b> , S. Miura, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji
12 Determinant for self-organization of BaMO <sub>3</sub> nanorods included in vapor-phase-grown REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> films	2014 Applied Superconductivity Conference, Aug. 10-15, 2014, Charlotte, USA	Y. Ichino, <b>A. Tsuruta</b> , S. Miura, Y. Yoshida

9. その他 - 国内学会 -

論文題名	発表雑誌名	著者
1 IBAD-MgO 上に作製した LTG-SmBCO 線材の低温超伝導特性	2011 年度春季低温工学・超電導学会、物質・材料研究機構、茨城、2011 年 5 月 18-20 日	高橋佑弥、吉田隆、一野祐亮、 <b>鶴田彰宏</b> 、吉積正晃、和泉輝郎、塩原融、高橋保夫
2 BaMnO <sub>3</sub> (Mn : Sn, Hf) ナノロッド導入による SmBCO 薄膜の磁場中高 J <sub>c</sub> 化	2012 年秋季第 73 回応用物理学関係連合講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 11-14 日	吉田隆、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、淡路智、松本要、一瀬中
3 単結晶基板上に作製した BHO 添加 SmBCuO 薄膜の磁束ピンニング特性	2012 年秋季第 73 回応用物理学関係連合講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 11-14 日	菊池吉展、淡路智、 <b>鶴田彰宏</b> 、吉田隆、松本要
4 成膜温度の違いによるナノロッド形態の変化	2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27-30 日	一瀬中、春田正和、藤田夏斗、小椋裕太、前田敏彦、堀井滋、 <b>鶴田彰宏</b> 、吉田隆
5 BHO 添加 SmBCO 薄膜における理想的 c 軸相関ピン特性	2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27-30 日	淡路智、菊池吉展、渡邊和雄、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、吉田隆、松本要
6 異なる成膜温度によって変化するナノロッド形態と超電導特性	第 87 回 2013 年度春季低温工学・超電導学会、タワーホール船堀、東京、2013 年 5 月 13-15 日	一瀬中、 <b>鶴田彰宏</b> 、三浦峻、吉田隆、春田正和、藤田夏斗、小椋裕太、前田敏彦、堀井滋
7 人工ピンの導入による低温 J <sub>c</sub> 特性の変化	2013 年秋季第 74 回応用物理学関係連合講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013 年 9 月 16-20 日	水戸瀬智久、淡路智、渡辺和雄、 <b>鶴田彰宏</b> 、三浦峻、吉田隆
8 BaMO <sub>3</sub> (M=Zr, Hf) の M 元素の違いによるナノロッド及び SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の臨界温度と格子定数への影響	2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014 年 3 月 17-20 日	曾田昇吾、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、吉田隆
9 LTG 法により作製した BaHfO <sub>3</sub> 添加 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の低温磁場中 J <sub>c</sub> 特性	2014 年度春季第 89 回低温工学・超電導学会研究発表会、タワーホール船堀、東京、2014 年 5 月 26-28 日	三浦峻、吉田隆、一野祐亮、 <b>鶴田彰宏</b> 、松本要、一瀬中、淡路智
10 人工ピンニングセンターを有する SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の縦磁界下における臨界電流特性	2014 年度春季第 89 回低温工学・超電導学会研究発表会、タワーホール船堀、東京、2014 年 5 月 26-28 日	吉田隆、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、渡邊俊哉、一瀬中
11 異なる形状の BaHfO <sub>3</sub> 導入が縦磁場下における SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性に与える影響	第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス、北海道、2014 年 9 月 17-20 日	杉原和樹、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、吉田隆、一瀬中
12 BHO 添加 Sm123 薄膜の不可逆磁場近傍の相関ピン特性	第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス、北海道、2014 年 9 月 17-20 日	淡路智、渡辺和雄、三浦峻、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、吉田隆、松本要
13 SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 超電導膜中の BaHfO <sub>3</sub> ナノ粒子の分布状態	第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス、北海道、2014 年 9 月 17-20 日	一瀬中、 <b>鶴田彰宏</b> 、渡邊俊哉、杉原和樹、一野祐亮、吉田隆
14 BaHfO <sub>3</sub> ナノロッドを添加して SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜のピンニング特性	2014 年度秋季第 90 回低温工学・超電導学会研究発表会、コラッセふくしま、福島、2014 年 11 月 5-7 日	吉田隆、三浦峻、 <b>鶴田彰宏</b> 、一野祐亮、松本要、一瀬中、淡路智