

報告番号	※ 甲 第 11073号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 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

氏 名 鶴田 彰宏

論 文 内 容 の 要 旨

現在実用化されている超伝導材料のほとんどは、臨界温度(T_c)が極めて低い金属系超伝導体であり、その運用には高価かつ供給が不安定となり得る液体ヘリウム(沸点: 4.2 K)を使用する。一方で、高温超伝導体である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO) や Bi 系超伝導体等の銅酸化物系超伝導体は T_c が 90 K を上回り、安価かつ入手が容易な液体窒素温度下(沸点: 77.3 K)で運用可能である。特に REBCO は Bi 系超伝導体と比較し、磁場中における超伝導特性が優れているため、超伝導マグネットへの応用が期待されている。

これまでの研究によって、セラミックスであり結晶構造に起因する電氣的異方性を持つ REBCO を、配向性中間層を有するフレキシブルな金属テープ上にエピタキシャル薄膜として成長させることで、高い臨界電流密度(J_c)を有するキロメートル級線材の作製が実現されている。また、REBCO 線材を用いたコイル設計や冷凍技術等の技術研究も進められており、その実用化が期待されている。REBCO 線材の実用化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向上には、人工ピンニングセンター(APC)と呼ばれるナノサイズの常伝導析出物の導入が有効であることが知られている。磁場中において、超伝導体には量子化された磁束が侵入し、磁束が電流からローレンツ力を受け運動することにより、超伝導体を流れる電気エネルギーが散逸される。APC が侵入した磁束をピン止めすることにより、磁束の運動が抑制されることで磁場中超伝導特性が向上する。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: M=Zr, Sn, Hf) は気相成長させた REBCO 薄膜内において、基板に垂直な方向に伸びた円柱状(ナノロッド)に成長することが知られており、その分布やサイズの制御が可能であると報告されている。また、その磁束ピンニング特性は 77 K において他の APC 材料と比較して優れており、実用化 REBCO 線材への導入が最も有力視されている APC 材料である。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。しかしながら、77 K における現在の BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜の磁場中超伝導特性は、多くの超伝導応用機器に対して不十分であり、液体窒素を冷媒としてそれらを運用することは困難であることがわかっている。

超伝導応用機器の液体窒素を用いた運用や、より安定した運転、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更なる特性向上は、

BMO ナノロッド導入の副作用である T_c 低下の抑制や、BMO ナノロッドを導入した REBCO 薄膜の磁束状態に基づいた磁束ピンニング機構の最適設計によって実現可能であると考えられる。しかし、 T_c 低下原因や磁束状態に関しては未解明な点が多く存在し、その解決策や改良策は今のところ提案されていない。

以上を踏まえ、本研究では BMO 添加 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO) 薄膜の更なる磁場中超伝導特性向上を目的とし、BMO ナノロッドの導入が REBCO の電気特性に与える影響及び磁束状態の解明という観点から以下の検討を行った。

- ・ ナノロッドの高密度化と最適 BMO 添加量探索
- ・ 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

本論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章では、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 章では、本研究における REBCO 薄膜作製に用いたパルスレーザ蒸着法 (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 章では、 BaHfO_3 (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。

断面及び平面 TEM 観察から、導入された BHO ナノロッドの形状が BHO 添加量に依存せず、直線的・連続的かつ基板に垂直な方向に対し平行に成長していることが確認された。また、BHO 添加量の増加に伴いナノロッドの数密度が増加し、ナノロッドの直径は変化しなかった。

ナノロッドの導入による T_c の低下は、BHO 添加量が約 5 vol.% 以上の場合にのみ観察され、それ以下では無添加薄膜の T_c (92.4 K) と同程度であった。また、77 K における自己磁場 J_c は、3.7 vol.% 以下の低添加量の場合に無添加薄膜 (3.3

MA/cm^2) と比較し向上していたことから、BHO ナノロッドの導入に、磁場中 J_c のみならず自己磁場 J_c を向上させる効果がある可能性が示唆された。

J_c の磁場依存性、 F_p の磁場依存性及び J_c の磁場印加角度依存性等の磁場中超伝導特性の評価から、77 K における最適 BHO 添加量が 3.7 vol.% 程度であることが明らかになった。3.7 vol.% 添加薄膜の巨視的ピン力密度は、世界最高クラスの $28.0 \text{ GN}/\text{m}^3$ を記録した。この 3.7 vol.% 添加薄膜の超伝導特性を上回るためには、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 BMO ナノロッドの設計が必要であると考えられ、本論文内でこれらを実現するための礎となる物理現象の解明を行った。

第 4 章では、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 BaZrO_3 (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。

全ての BMO 添加 SmBCO 薄膜において、 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。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。その結果、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。

SmBCO の c 軸長の伸長は SmBCO-BMO 界面に働く格子ストレスに起因する。BZO や BSO と比較し BHO を用いた場合、同じ SmBCO-BMO 界面積密度下において、SmBCO における c 軸長の伸長が少ないことが確認された。その原因は、BHO のヤング率が低いため BHO 自身が歪むことで、SmBCO に与える歪が軽減されているためであると考えられる。したがって、 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推察される。

第 5 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 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。

人工粒界を横断した場合の BHO 添加薄膜の T_c 及び自己磁場 J_c は、無添加薄膜と同程度であり、BHO ナノロッドの導入による向上は観察されなかった。

人工粒界で J_c が制限されている磁場領域において、BHO 添加薄膜の J_c は無添加薄膜と比較して大幅に向上しており、その挙動は人工粒界が存在しない場合と類似していた。 J_c の磁場依存性や F_p の磁場依存性、さらに TEM による微細構造観察から、BHO 添加薄膜の人工粒界上における J_c 向上の原因が、人工粒界に成長した BHO ナノロッドによる Abrikosov-Josephson vortex と呼ばれる特殊な磁束のピン止め効果に起因することが明らかになった。

第 6 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。

ナノロッドが低密度に導入された薄膜と高密度に導入された薄膜では、磁束状態が強く反映された不可逆磁場曲線の形状が大きく異なっていることが確認された。両薄膜間で異なるのはナノロッド数密度のみであるため、磁束状態がナノロッド数密度に依存している可能性が示唆された。

磁束フロー抵抗率の角度依存性、相転移理論及びパーコレーション遷移モデルの 3 つの手法を用いて、各薄膜の磁束状態の同定及び比較を行った結果、従来から知られる、ナノロッドのピン止め力が有効でない Vortex glass 相とナノロッドに磁束が 1 対 1 の関係でピン止めされた Bose glass 相の他に、ナノロッドのピン止め効果が磁場の増加に伴って強くなる「過渡状態」が存在することが明らかになった。

Vortex glass 相、過渡状態及び Bose glass 相の磁束状態及びその移行に対して、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。導出した理論式と実測した不可逆磁場曲線がよく一致することからモデルの妥当性が示された。これによって、BHO 添加 SmBCO 薄膜の低磁場磁束状態が、1 本の磁束の中に存在するナノロッドの本数で区分され、温度に依存して変化する磁束の大きさと、ナノロッド数密度で磁束状態が決定されていることが明らかになった。

第 7 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

以上のように、本論文では BMO ナノロッド導入による T_c 低下の抑制や、粒界電流特性への影響及び低磁場磁束状態の解明を実験的に検討した。本論文により得られた知見は、磁場中超伝導特性向上に向けた REBCO 線材における最適 BMO 材料の選定及び線材の最適設計を実現し、REBCO 線材の実用化に大きく貢献できると考えられる。